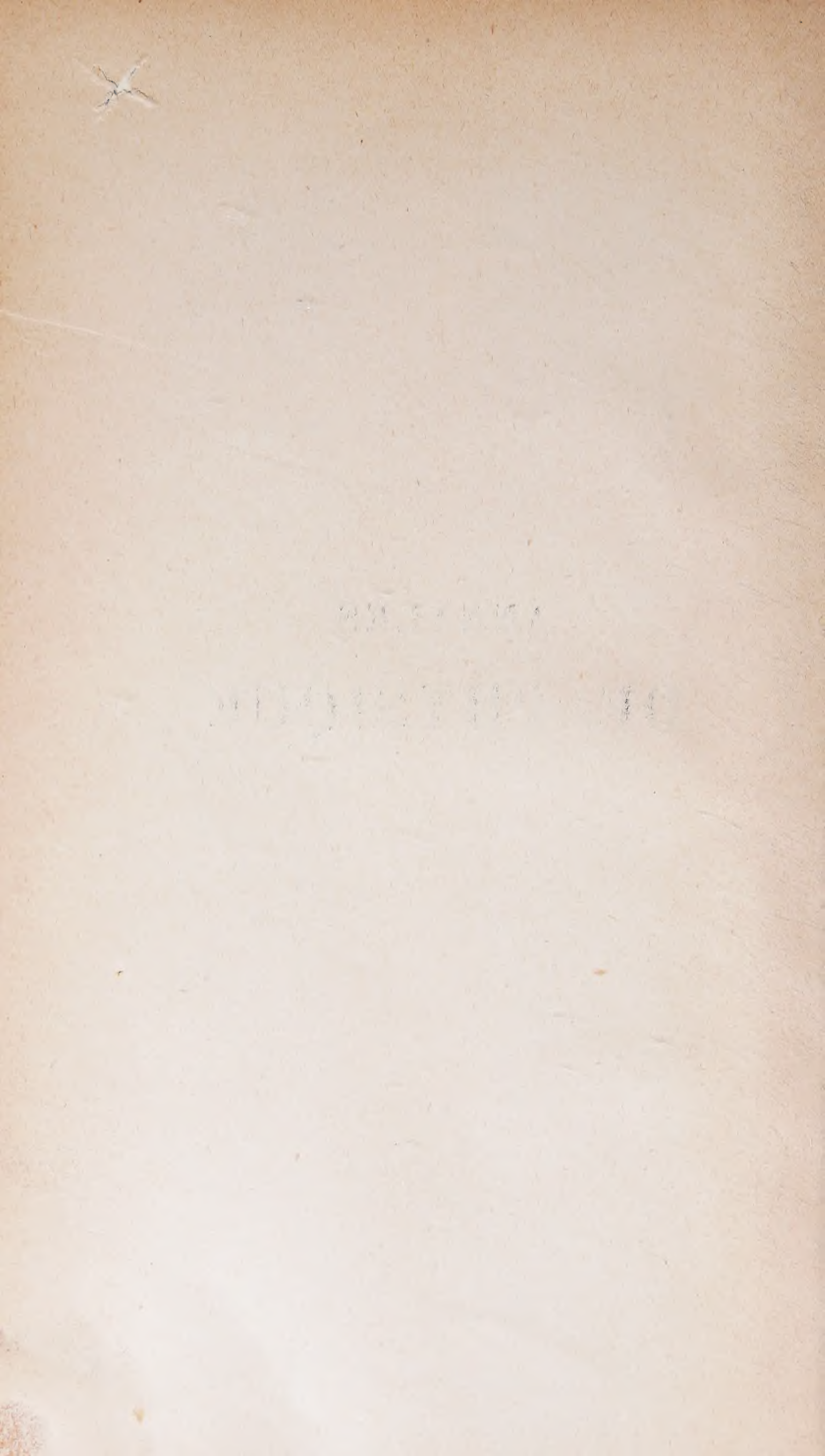

אורים ותמים
LUX ET VERITAS



ANNALES
DE PHYSIQUE



DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MAURICE DE BROGLIE, JEAN CABANNES,
AIMÉ COTTON ET GUSTAVE RIBAUD

TOME 7

— 1952 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

UTILISATION D'UN GALVANOMÈTRE A CADRE POUR LA MESURE DU COURANT MOYEN DE CHARGE D'UN CONDENSATEUR DÉCHARGÉ PÉRIODIQUEMENT

Par M. Roger LEGROS

SOMMAIRE. — L'auteur envisage un circuit constitué par une source de tension continue chargeant un condensateur à travers une résistance et un galvanomètre à cadre, le condensateur étant déchargé périodiquement (à la fréquence f) au moyen d'un thyratron, et il calcule l'oscillation du cadre du galvanomètre en fonction des caractéristiques des circuits de charge et de décharge du condensateur, de celles de l'appareil de mesures et enfin de la fréquence f.

Il montre que par suite de l'existence de cette oscillation du cadre, le courant moyen de charge du condensateur, indiqué par le galvanomètre, est différent du courant moyen vrai et calcule l'erreur qui en résulte.

Plusieurs exemples numériques sont donnés, qui permettent de fixer l'ordre de grandeur d'une part des amplitudes de l'oscillation du cadre, d'autre part des erreurs de lecture correspondantes.

I. — Introduction.

Ce travail s'intègre dans une étude générale d'un fréquencemètre électronique à lecture directe, étude dont nous avons déjà publié quelques fragments (1).

Les indications données par le fréquencemètre sont lues, ou enregistrées, au moyen d'un galvanomètre à cadre mobile (milliampèremètre) traversé par le courant de charge d'un condensateur, ce condensateur étant déchargé périodiquement (cas où la fréquence mesurée est constante) ou non (cas d'une fréquence variable).

Le problème que nous avons cherché à résoudre est celui du comportement du galvanomètre, dans les deux cas précédents.

(1) R. Legros. *R. G. E.*, mai 1948, 193-200 ; avril 1949, 143-154.

...tion périodique éditée avec le concours
...tre National de la Recherche Scientifique.

Nous supposerons, dans le présent travail, que la fréquence mesurée est constante, réservant le second cas (fréquence variable) à une publication ultérieure.

Nous allons tout d'abord rappeler brièvement le fonctionnement du fréquencemètre, ainsi que quelques-unes de ses propriétés.

II. — Fonctionnement et caractéristiques du fréquencemètre.

1. Fonctionnement du fréquencemètre. — Une source de tension stable, de f. é. m. E (environ 300 volts) et de résistance interne négligeable, charge un condensateur de capacité C à travers une résistance R (d'environ 10^5 ohms) et le galvanomètre mA. Soit v la tension instantanée aux bornes de C. v tend asymptotiquement vers la valeur E. Un thyratron Th, en série avec sa résistance de protection r (environ 10^3 ohms) est connecté aux bornes du condensateur C (fig. 1).

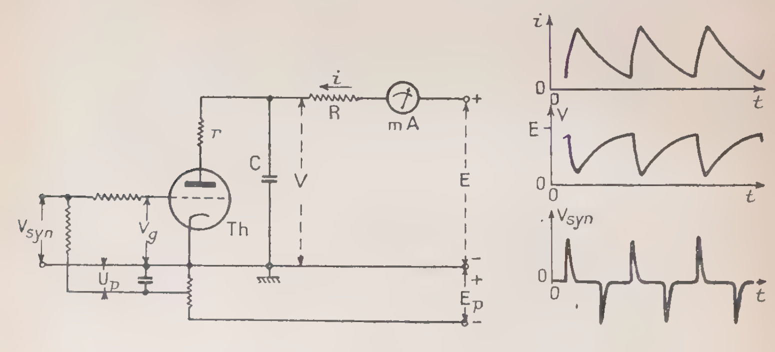


Fig. 1.

La décharge n'est pas amorcée pendant la charge du condensateur, le thyratron se comporte donc comme une résistance infinie et sa tension anode-cathode est égale à v.

La tension grille-cathode du thyratron est égale à la somme d'une tension continue négative Up, dite tension de polarisation, et d'une tension variable, dite « de synchronisation » v_{syn}, se présentant sous la forme d'impulsions de tension de courte durée, alternativement positives et négatives (les premières étant d'ailleurs les seules utilisées). La tension de polarisation a une valeur suffisante pour que la décharge ne puisse pas s'amorcer lorsque la tension v atteint sa valeur la plus élevée, E. La tension de synchronisation v_{syn} est

fournie par le « dispositif de synchronisation » aux bornes d'entrée duquel est appliquée la tension v_e dont on mesure la fréquence f. La fréquence de v_{syn} est la même que celle de v_e. L'amplitude des impulsions de synchronisation est telle que le thyratron s'amorce quelle que soit la valeur de v à l'instant où se produit une impulsion positive de v_{syn}. Il en résulte que le condensateur se décharge très rapidement à travers le thyratron Th et la résistance r à chaque impulsion positive de v_{syn}, donc périodiquement à la fréquence f. A la fin de chaque décharge il subsiste, aux bornes du condensateur, une « tension résiduelle Vr » que l'on peut supposer indépendante de la fréquence f pour des circuits de charge E, R, C et de décharge C, r donnés.

2. **Caractéristiques du fréquencemètre.** — *Tension et courant de charge.* — Si l'on prend l'instant zéro au moment où la décharge dans le thyratron s'éteint, la tension $v(t)$ a pour expression :

(1) $$v(t) = E.\left[1 - \left(1 - \frac{Vr}{E}\right)e^{-t/R.C}\right]$$

et le courant $i(t)$ traversant le milliampèremètre est donné par :

(2) $$i(t) = \frac{E - v(t)}{R} = \frac{E - Vr}{R}.e^{-t/R.C}.$$

Courant moyen de charge. — Si l'on suppose la fréquence f des charges et décharges du condensateur suffisamment grande par rapport à la fréquence propre d'oscillation de l'équipage mobile du milliampèremètre, l'aiguille de ce dernier prend une position fixe correspondant à un courant continu d'intensité égale à l'intensité moyenne $\bar{i}$ du courant de charge du condensateur, soit :

$$\bar{i} = \frac{1}{T}\int_0^T i(t)\ dt = (E - Vr).\frac{C}{T}.(1 - e^{-T/R.C})$$

que nous écrirons en posant :

(3) $$I_M = \frac{E - Vr}{R} \qquad \text{et} \qquad n = \frac{R.C}{T} = R.C.f$$

(4) $$\bar{i} = n.I_M.(1 - e^{-1/n}).$$

Echelles de mesures. — Pour un circuit donné, la fréquence est la seule variable et $n = R.C.f$ lui est proportionnel. Il suffit donc, pour connaître la variation de $\bar{i}$ en fonction de f, de connaître la variation du rapport $\bar{i}/I_M$ en fonction de n (fig. 2). On voit que lorsque la fréquence croît à partir de zéro, le courant lui est tout d'abord proportionnel (jusqu'à ce que $n = 0,2$ environ). Ensuit il croît moins vite que f et tend vers une valeur limite égale à $I_M = (E - Vr)/R$.

Soient F_m et F_M les fréquences minima et maxima que l'appareil est susceptible de mesurer ; en général le rapport F_M/F_m est grand (le plus souvent supérieur à 100) et le domaine total de mesures F_m, F_M est fractionné en plusieurs domaines partiels dont les limites inférieures et supérieures $(f_m)_1$, $(f_M)_1$; $(f_m)_2$, $(f_M)_2$, etc., sont telles que $(f_m)_1 = F_m$, $(f_M)_1 = (f_{m2})$, etc., et $(f_M)_1/(f_m)_1 = (f_M)_2/(f_m)_2 = f_M/f_m$. Le passage d'un domaine de mesures à un autre se fait par changement de la capacité de charge, la résistance R restant, en première approximation, constante.

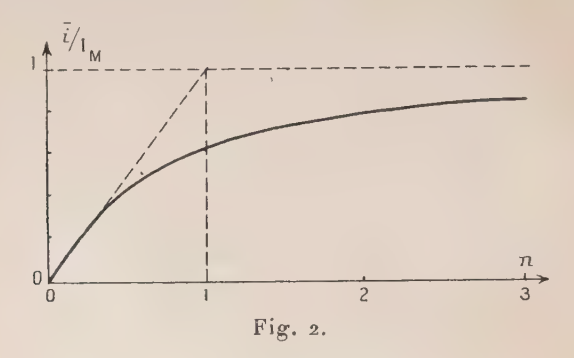


Fig. 2.

Graduations linéaire et semi-logarithmique. — Nous avons été amené à considérer deux types de graduations du cadran de l'appareil de mesures, d'une part le type de graduation *linéaire*, à erreur absolue constante, que l'on obtient en donnant à la capacité de charge C correspondant au domaine de mesures envisagé — caractérisé lui-même par sa fréquence maxima f_M — une valeur telle que le produit $n_M = R.C.f_M$ soit inférieur à 0,2 environ, d'autre part le type de graduation *semi-logarithmique*, à erreur relative de lecture sensiblement constante, caractérisé par le rapport f_M/f_m des fréquences maxima et minima de chaque domaine de mesures. Ce rapport est égal à celui des produits $n = R.C.f$ correspondants, soit n_M/n_m. Deux graduations de ce type sont particulièrement intéressantes, celles pour lesquelles $n_M/n_m = 10$ et $n_M/n_m = \sqrt{10}$; dans le premier cas on est amené à choisir $n_M = 1,9$ et dans le second cas, $n_M = 0,9$.

III. — Utilisation d'un galvanomètre à cadre pour la mesure du courant moyen de charge du condensateur.

1. Vibration du cadre. — Lorsque la fréquence mesurée f est grande par rapport à la fréquence propre F_0 d'oscillation de l'équipage mobile du galvanomètre (ou du milliampèremètre), le cadre

prend une position fixe (déviation $\overline{\theta}$), celle qu'il aurait s'il était parcouru par un courant *continu* d'intensité égale à l'intensité *moyenne* $\overline{i}$ du courant de charge du condensateur.

Lorsque la fréquence f n'est que peu supérieure à F_0, le cadre est animé d'un mouvement oscillant θ_v (non sinusoïdal) autour de la déviation $\overline{\theta}$ et il peut en résulter une imprécision non négligeable des lectures. Ce phénomène se manifeste avec le plus d'acuité lorsque la fréquence mesurée est la plus basse, F_m, de celles du domaine de mesures de l'appareil.

Cette imprécision dépend de plusieurs facteurs liés les uns à l'appareil de mesures (fréquence propre, amortissement), les autres à la forme du courant de charge et à sa fréquence.

2. Erreurs de lectures. — Le cadre du galvanomètre effectue un mouvement oscillant non sinusoïdal (fig. 3) autour de la position moyenne $\overline{\theta}$ qui correspond au courant moyen $\overline{i}$. Soient Θ' l'amplitude maxima *positive* et — Θ'' l'amplitude maxima *négative* de l'oscilla-

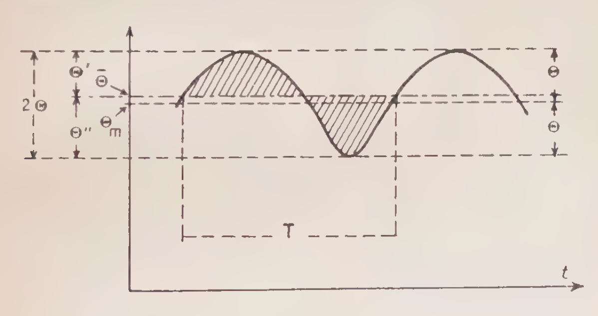


Fig. 3.

tion, comptées à partir de la déviation $\overline{\theta}$, et $2.\Theta$ l'amplitude *totale* de vibration :

$$(5) \qquad 2.\Theta = \Theta' + \Theta''.$$

Les lectures étant toujours faites sur une échelle ou un cadran, il est nécessaire de passer des déviations angulaires aux déviations linéaires. Soit K le facteur de proportionnalité, et posons :

$$(6) \qquad \overline{\delta} = K.\overline{\theta} \qquad \Delta' = K.\Theta' \qquad \Delta'' = K.\Theta'' \qquad \text{et} \qquad 2.\Delta = K.2.\Theta.$$

Lorsque l'on mesure une fréquence basse, l'aiguille ou le spot de l'appareil de mesures vibre d'une façon qui peut être nettement perceptible. Deux cas peuvent alors se présenter en ce qui concerne les erreurs de lecture dues à cette vibration parasite.

Remarquons tout d'abord que dans tout dispositif comportant un appareil de mesures à spot ou à aiguille, l'observateur fait une erreur de lecture lors de l'appréciation de l'indication donnée par l'appareil. Si δ est la déviation linéaire, on peut admettre que, pour des mesures faites avec soin, l'erreur absolue de lecture $\pm d\delta$ est égale à $\pm 0,2$ mm. environ. Si la vibration parasite du cadre introduit une imprécision ou une erreur de lecture, de valeur absolue A, on pourra généralement admettre que la valeur maxima A_M de A peut égaler $d\delta$. De cette façon l'accroissement de l'erreur totale n'est pas prohibitif d'autant plus, nous le verrons, qu'il diminue très vite à mesure que la fréquence mesurée s'éloigne de la valeur minima F_m.

Premier cas : *vibration tolérée de faible amplitude.* — La condition précédente sera le plus aisément satisfaite si la demi-amplitude totale $\Delta = K.(\Theta' + \Theta'')/2$ est précisément égale à A (donc à A_M pour $f = F_m$) :

$$(7) \qquad A = \frac{\Delta' + \Delta''}{2} = K.\frac{\Theta' + \Theta''}{2}.$$

Si, de plus, on admet $A_M = d\delta$, l'amplitude maxima de la vibration parasite sera suffisamment faible pour qu'on puisse en faire abstraction.

Deuxième cas : *vibration tolérée de grande amplitude.* — Une autre solution consiste à tolérer une vibration dont la demi-amplitude totale Δ soit supérieure à la valeur A_M, mais en effectuant une correction en notant la position *moyenne* δ_m de l'aiguille ou du spot, position à laquelle correspond la déviation angulaire θ_m. On a figure 3 :

$$(8) \qquad \theta_m = \frac{\delta_m}{K} \qquad \text{et} \qquad \theta_m = \overline{\theta} + \frac{\theta' - \theta''}{2}.$$

En raison de la forme du courant de charge, Θ' est différent de Θ'', et par conséquent θ_m n'est pas égal à $\overline{\theta}$, c'est-à-dire que, *par suite de l'oscillation du cadre, la valeur lue est différente de la valeur vraie* et nous prendrons la différence $\delta_m - \overline{\delta}$ égale à A (A_M pour $f = F_m$) :

$$(9) \qquad A = \delta_m - \overline{\delta} = \frac{\Delta' - \Delta''}{2} = K.\frac{\theta' - \theta''}{2}.$$

Notons que, même dans ce cas, l'amplitude totale 2Δ doit être maintenue à une valeur suffisamment faible, au maximum 2 mm. environ, pour que la position moyenne δ_m puisse être appréciée sans difficulté.

Remarquons enfin qu'il résulte des expressions (7) et (9) qu'il est nécessaire de connaître les valeurs de Θ' et Θ''.

IV. — Méthodes de calcul du mouvement du cadre du galvanomètre.

1. Hypothèses. — Nous supposerons que le mouvement du cadre est régi par l'équation classique (1) :

$$I.\frac{d^2\theta}{dt^2} + F.\frac{d\theta}{dt} + C.\theta = k.i. \tag{10}$$

Nous admettrons, s'il s'agit d'un appareil à aiguille, que cette dernière est parfaitement rigide et ne possède, par conséquent, pas de mouvement oscillant propre différent de celui du cadre. En réalité, le plus souvent il n'en est pas ainsi : l'aiguille, longue et flexible, forme avec le cadre un système couplé à deux fréquences d'oscillations propres généralement de valeurs très différentes.

Nous admettrons que la valeur instantanée $i(t)$ du courant de charge du condensateur est, pendant toute la période $T = 1/f$ (expressions 2 et 3) :

$$i(t) = I_M.e^{-t/\tau} \quad \text{où} \quad I_M = \frac{E - Vr}{R} \quad \text{et} \quad \tau = R.C. \tag{11}$$

Dans cette hypothèse nous négligeons en particulier le temps de décharge du condensateur à travers le thyratron (ce temps est en général faible devant la période T, de l'ordre de T/100) (2).

2. Méthode générale de calcul du mouvement du cadre. — La méthode générale de calcul du mouvement du cadre consiste à calculer sa déviation θ à partir de la première charge et pour les charges suivantes, jusqu'à obtention d'un mouvement périodique du cadre, c'est-à-dire un mouvement qui soit identique pendant les périodes de charge successives.

On a (expressions 10 et 11) :

$$I.\frac{d^2\theta}{dt^2} + F.\frac{d\theta}{dt} + C.\theta = k.I_M.e^{-t/\tau} \tag{12}$$

d'où, en posant :

$$\alpha = \frac{F}{2.I} \quad \text{et} \quad \eta = \sqrt{\frac{C}{I} - \frac{F^2}{4.I^2}} \tag{13}$$

$$\theta = \theta_0.e^{-\alpha t}.\sin(\eta t - \varphi) + \frac{k.I_M.\tau^2}{C.\tau^2 - F.\tau + I}.e^{-t/\tau}. \tag{14}$$

(1) Nous avons conservé les symboles usuels de cette équation I, F, C et k. Nous ne pensons pas qu'il puisse en résulter de confusion entre le couple de rappel C du galvanomètre et la capacité C du condensateur de charge.

(2) R. Legros. *R. G. E.*, mai 1948.

Les constantes θ_0 et φ sont déterminées par les conditions initiales du mouvement, par exemple $\theta = d\theta/dt = 0$. On obtient ainsi $\theta(t)$ pendant la première période de charge, d'où $\theta(T)$ et $(d\theta/dt)_T$ à la fin de cette période. Ces valeurs deviennent les conditions initiales du mouvement pour la seconde période de charge. En répétant ce calcul pour un nombre suffisant de périodes (correspondant au temps nécessaire pour que l'oscillation propre du cadre soit complètement amortie), on finit par obtenir un mouvement périodique de la fréquence f et d'amplitude constante, phase du mouvement qui est pour nous la seule intéressante.

Cette méthode de calcul est la seule qui soit parfaitement correcte dans tous les cas, en particulier lorsque l'intervalle de temps qui sépare deux décharges successives du condensateur n'est pas rigoureusement constant (lorsque la fréquence f est variable dans le temps). On se rend compte cependant qu'elle est pratiquement inapplicable par suite de la trop grande complexité des calculs.

3. **Méthode de calcul du mouvement périodique du cadre.** — Cette méthode, que nous allons utiliser, consiste à n'envisager que le mouvement périodique du cadre, celui qui subsiste seul après l'amortissement complet des oscillations libres du cadre sous l'effet des premières charges du condensateur.

On se trouve alors en présence du problème des oscillations *forcées* d'un système oscillant amorti, le cadre, sous l'effet d'un courant périodique non sinusoïdal, c'est-à-dire sous l'effet d'une infinité de courants sinusoïdaux de fréquences multiples de la fréquence fondamentale f.

Nous allons donc tout d'abord calculer les amplitudes et les phases des courants sinusoïdaux de fréquences f, $2f$, ... nf... en lesquels peut être décomposé le courant périodique de charge du condensateur (dont la variation, pendant une période, est donnée par l'expression 11), puis nous chercherons le mouvement du cadre lorsqu'il est traversé séparément par chacun de ces courants et nous ferons ensuite la somme de ces différentes oscillations sinusoïdales. Nous obtiendrons ainsi les caractéristiques du mouvement périodique, mais non sinusoïdal, du cadre.

V. — Décomposition du courant périodique de charge du condensateur en ses composantes harmoniques.

Soit :

$$(15)\quad \left\{ \begin{aligned} i(t) = \bar{i} &+ i'_1 \sin wt + i'_2 \sin 2wt + \ldots + i'_p \sin pwt + \ldots \\ &+ i''_1 \cos wt + i''_2 \cos 2wt + \ldots + i''_p \cos pwt + \ldots \end{aligned} \right.$$

On a :

$$\bar{i} = \frac{1}{T}\int_0^T i(t)\,.\,dt = \frac{I_M}{T}\int_0^T e^{-t/\tau}\,.\,dt = -\frac{\tau\,.\,I_M}{T}\,(e^{-T/\tau} - 1)$$

soit (expr. 4), avec $n = R.C.f = \tau/T$:

(4) $$\bar{i} = n\,.\,I_M\,.\,(1 - e^{-1/n}).$$

D'autre part :

$$i'_p = \frac{2I_M}{T}\int_0^T e^{-t/\tau}\sin p\omega t\,.\,dt = \frac{2I_M\tau}{T}\,.\,\frac{p\omega\tau}{1+(p\omega\tau)^2}\,.\,(1 - e^{-T/\tau})$$

(16) $$i'_p = 2\,.\,\bar{i}\,.\,\frac{p\omega\tau}{1+(p\omega\tau)^2} = 2\,.\,\bar{i}\,.\,\frac{2\pi np}{1+(2\pi np)^2}$$

en remarquant que $p\omega\tau = p\,.\,2\pi fRC = 2\pi np$.

De même :

(17) $$i''_p = 2\,.\,\bar{i}\,.\,\frac{1}{1+(p\omega\tau)^2} = 2\,.\,\bar{i}\,.\,\frac{1}{1+(2\pi np)^2}\,.$$

Le terme en $p\omega t$, correspondant à la fréquence pf, peut encore s'écrire :

$$\frac{2\,.\,\bar{i}}{1+(2\pi np)^2}\,(\cos p\omega t + 2\pi np\,.\sin p\omega t) = I_p\,.\sin\,(p\omega t + \varphi_p)$$

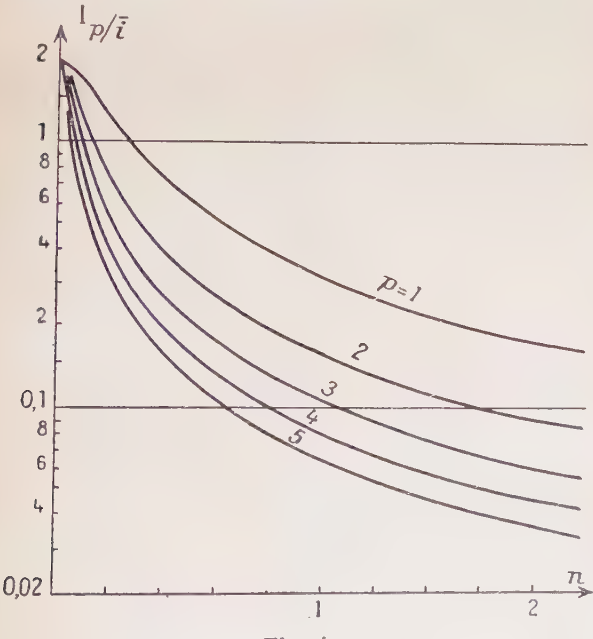


Fig. 4.

où :

(18) $$I_p = \frac{2\,\bar{i}}{\sqrt{1 + (2\pi np)^2}} \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg} \varphi_p = \frac{1}{2\pi np}.$$

La figure 4 donne, en fonction de $n = R.C.f$, les variations des rapports $I_1/\bar{i}$, $I_2/\bar{i}$, ... $I_5/\bar{i}$ des intensités maxima des composantes de fréquences f, $2f$, ... $5f$ à l'intensité moyenne $\bar{i}$ de charge du condensateur.

VI. — Calcul des oscillations partielles du cadre.

Le courant traversant le cadre du galvanomètre peut être remplacé par la somme d'un courant continu $\bar{i}$ et d'une infinité de courants sinusoïdaux dont les amplitudes et les phases sont données par les expressions (18) :

(19) $$i = \bar{i} + \sum_{p=1}^{p\infty} I_p . \sin (p\omega t + \varphi_p).$$

Par suite de la linéarité de l'équation différentielle régissant le mouvement du cadre du galvanomètre, la valeur instantanée $\theta(t)$ de la déviation angulaire a pour expression :

(20) $$\theta = \bar{\theta} + \sum_{p=1}^{p\infty} \Theta_p . \sin (p\omega t + \psi_p)$$

où :

(21) $$\bar{\theta} = \frac{k}{C} . \bar{i} = \frac{k.n.I_M}{C} (1 - e^{-1/n})$$

Θ_p et ψ_p étant donnés par :

$$I \frac{d^2\theta_p}{dt^2} + F \frac{d\theta_p}{dt} + C.\theta_p = k.i_p = k.I_p.\sin (p\omega t + \varphi_p)$$

d'où :

(22) $$\begin{cases} \Theta_p = \dfrac{2nI_M(1 - e^{-1/n})}{\sqrt{1 + (2\pi np)^2}} \cdot \dfrac{k}{\sqrt{(p\omega)^2.F^2 + [C - I(p\omega)^2]^2}} \\ \operatorname{tg} (\psi_p - \varphi_p) = \dfrac{p\omega F}{I(p\omega)^2 - C}. \end{cases}$$

L'amplitude maxima Θ_p de l'oscillation du cadre correspondant au courant de fréquence pf est donc égale au produit de deux facteurs dont l'un ne dépend que du circuit de charge et de décharge du condensateur, par $n = R.C.f$ et $I_M = (E - Vr)/R$, et l'autre uniquement des constantes du galvanomètre.

En posant :

(23) $$\begin{cases} \eta_0 = \sqrt{\frac{C}{I}} = 2\pi . F_0 & \text{(}F_0\text{ étant la fréquence d'oscillation libre non amortie du cadre),} \\ d = \frac{F}{I . \eta_0} & \text{(coefficient caractérisant l'amortissement du mouvement du cadre),} \\ x_p = \frac{p . f}{F_0} = \frac{p\omega}{\eta_0} & \text{(rapport de la fréquence de l'oscillation forcée partielle à la fréquence d'oscillation libre du cadre),} \end{cases}$$

on peut écrire (22) sous la forme :

(24) $$\begin{cases} \Theta_p = \frac{k}{C} \frac{2n I_M (1 - e^{-1/n})}{\sqrt{1 + (2\pi np)^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{d^2 x_p^2 + (x_p^2 - 1)^2}} \\ \text{tg}\,(\psi_p - \varphi_p) = \frac{d . x_p}{x_p^2 - 1} . \end{cases}$$

Les courbes de la figure 5 donnent les variations de la fonction $z_p = 1/\sqrt{d^2 x_p^2 + (x_p^2 - 1)^2}$ en fonction de x_p, pour cinq valeurs du

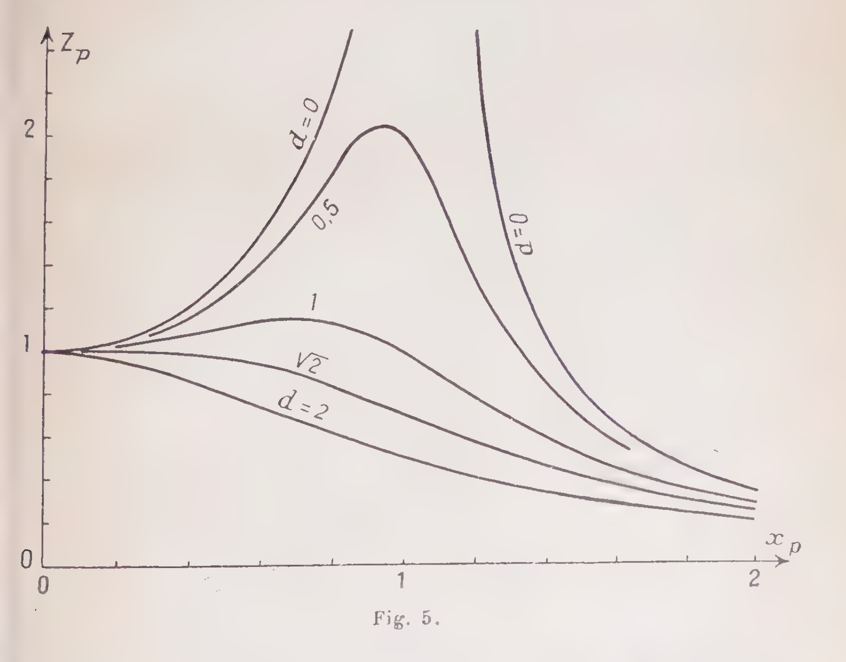


Fig. 5.

coefficient « d », comprises entre zéro et 2 (la valeur zéro correspond à un équipage non amorti et la valeur 2 à l'amortissement critique,

voir la note annexe). Le tableau I donne des valeurs de la même fonction pour des valeurs de x_p comprises entre 2 et 10. On constate qu'au-dessus de $x_p = 10$ cette fonction ne dépend pratiquement plus de « d » (pour $x_p = 14$, les valeurs de z_p correspondant à $d = 0$ et $d = 2$ ne diffèrent que de 1 o/o).

Tableau I

Valeurs de $Z_p = 1/\sqrt{d^2x_p^2 + (x_p^2 - 1)^2}$ *en fonction de* x_p *et de* d.

d \ x_p		3	5	7	10
0	0,333	0,125	0,042	0,021	0,010
0,5	0,316	0,123	0,042	0,021	0,010
1	0,278	0,117	0,041	0,021	0,010
1,5	0,236	0,10[illegible]	0,040	0,020	0,010
2	0,200	0,100	0,038	0,020	0,010

La figure 6 donne la variation de z_p (en coordonnées logarithmiques) pour x_p supérieur à 2. La figure 7 donne, pour plusieurs

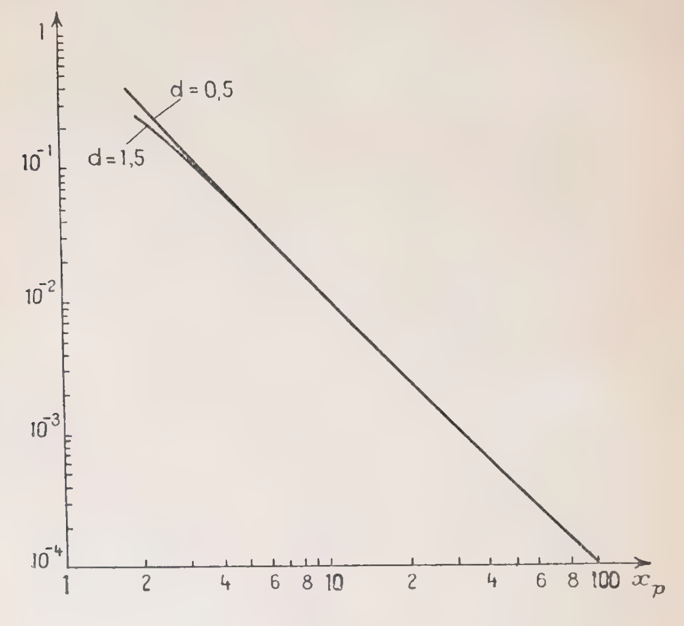


Fig. 6.

valeurs de « d », la variation du déphasage du mouvement sinusoïdal du cadre par rapport au courant produisant ce mouvement.

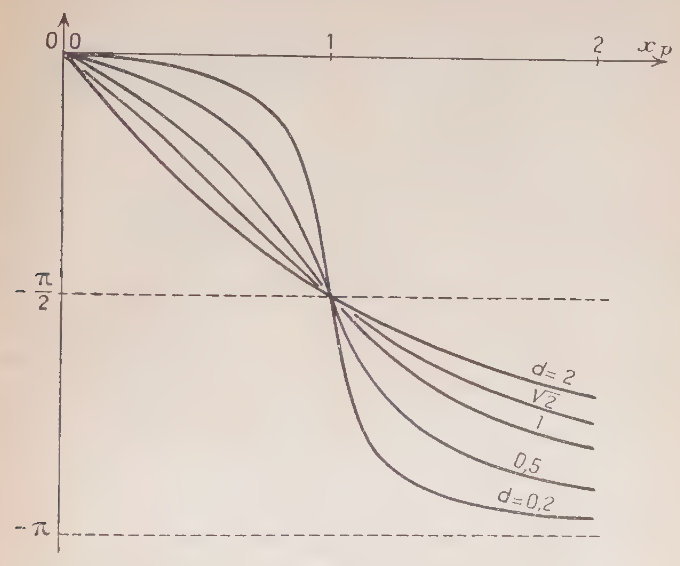


Fig. 7.

Il résulte des expressions (20) et (22) ou (24) que la déviation θ du cadre est la somme d'une déviation fixe $\bar{\theta}$, correspondant à un courant continu d'intensité égale à ι, et d'une déviation périodique, de fréquence f, constituée elle-même par une infinité de déviations sinusoïdales de fréquences harmoniques f, $2f$, ... et d'amplitudes variables.

La fonction $z_p = 1/\sqrt{d^2x_p^2 + (x_p^2 - 1)^2}$ présente un maximum, égal à $1/d.\sqrt{1 - d^2/4}$, pour $x_p = \sqrt{1 - d^2/2}$. Ce maximum n'existe que pour les valeurs de x_p inférieures à $\sqrt{2}$ et il est d'autant plus prononcé que « d » est plus petit. La fréquence de résonance, f_r (ou $\eta_r = 2\pi f_r$), a donc pour expression :

$$\eta_r = \eta_0\sqrt{1 - \frac{d^2}{2}} \tag{25}$$

et les oscillations du cadre ont leur amplitude maxima lorsque la fréquence f du courant de charge est égale à la fréquence de résonance f_r.

On réduira, au contraire, l'amplitude de ces oscillations en donnant à la fréquence minima F_m une valeur très supérieure à f_r, et acces-

soirement en augmentant l'amortissement si le rapport F_m/f_r n'est pas supérieur à quelques unités, l'effet de l'amortissement étant presque négligeable lorsque F_m/f_r est supérieur à 5 environ (voir tableau I).

VII. — Calcul approché de l'oscillation du cadre.

Nous avons vu (III, 2) que nous devons déterminer les amplitudes maxima positive Θ' et négative Θ'' de l'oscillation du cadre. Il faudrait donc calculer les valeurs de « t » qui annulent $\frac{d}{dt}\sum_{p=1}^{p\infty}\Theta_p \sin(pwt + \psi_p)$ et reporter ces valeurs dans $\sum_{p=1}^{p\infty}\Theta_p \sin(pwt + \psi_p)$. Ce calcul est pratiquement inextricable et nous procéderons différemment.

Nous allons tout d'abord faire un calcul approché de l'oscillation du cadre en négligeant la contribution des harmoniques du courant supérieurs au premier ($p = 1$), ce qui nous permettra de déterminer l'ordre de grandeur de $x_1 = F_m/F_0$ et, par suite, de simplifier l'expression générale de Θ_p pour le calcul de l'oscillation complexe du cadre.

Puisque nous considérons uniquement le premier harmonique (fondamental, $p = 1$) nous avons :

$$(26)\quad \begin{cases} \theta = \overline{\theta} + \Theta_1 \sin(wt + \psi_1) \\ \text{où :}\quad \Theta_1 = 2\dfrac{k}{C}\dfrac{nI_M(1 - e^{-1/n})}{\sqrt{1 + (2\pi n)^2}} . \varepsilon_1 = \dfrac{k}{C}\,\overline{i}\,\dfrac{2}{\sqrt{1 + (2\pi n)^2}} . \varepsilon_1 . \end{cases}$$

L'oscillation du cadre étant sinusoïdale, $\Theta' = \Theta'' = \Theta$ (voir fig. 3).

Les déviations linéaires δ sont liées aux déviations angulaires θ par le coefficient K (expr. 6) et aux courants traversant le cadre par le coefficient D :

$$(27)\qquad \delta = D . i \qquad \left(D = K . \frac{k}{C}\right).$$

Nous avons donc :

$$(28)\qquad \overline{\delta} = D . \overline{i} \qquad \Delta' = \Delta'' = \Delta = D . \overline{i} . \frac{2}{\sqrt{1 + (2\pi n)^2}} . \varepsilon_1 .$$

Nous allons appliquer ces résultats à un cas particulier dans le but de déterminer, pour différents types de graduations, les valeurs minima du rapport $x_1 = F_m/F_0$ de la fréquence minima à mesurer à la fréquence d'oscillation libre non amortie de l'équipage mobile, qui donnent à l'amplitude totale de l'oscillation des valeurs déterminées.

Nous prendrons le cas d'un circuit que nous avons souvent utilisé :

tension de charge $E = 300$ volts, tension résiduelle $Vr = 25$ volts, résistance de charge 10^5 ohms, soit $I_M = (E - Vr)/R = 2,75$ mA ; longueur de la graduation de l'appareil de mesures : 150 mm.

Le type de graduation et le rapport n_M/n_m définissent les valeurs de n_M et n_m, donc de i_M, de $D = 150/i_M$, de $\overline{i_m}$, de $2/\sqrt{1 + (2\pi n_m)^2}$ (fig. 4, courbe $p = 1$) et par suite de $z_1 = \Delta.\sqrt{1 + (2\pi n_m)^2}/2D\overline{i_m}$, d'où l'on déduit, au moyen de la courbe de la figure 6, la valeur de $x_1 = F_m/F_0$.

Envisageons tout d'abord le cas où l'on tolère une vibration de grande amplitude, par exemple 2 mm, soit $\Delta = 1$ mm.

a) *Graduation linéaire.* — $n_M/n_m = 10$, $n_M = 0,2$. On en déduit $n_m = 0,02$, $i_M = 0,2.I_M = 0,55$ mA, $D = 150/0,55 = 273$ mm/mA, $\overline{i_m} = 0,055$ mA, $2/\sqrt{1 + (2\pi n_m)^2} = 2$, donc $z_1 = 0,033$ (pour $\Delta = 1$ mm) et $x_1 = F_m/F_0 = 5$.

b) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = 10$, $n_M = 1,9$. Par conséquent $n_m = 0,19$, $i_M = 0,779.I_M = 2,14$ mA, $D = 150/2,14 = 70$ mm/mA, $\overline{i_m} = 0,19.I_M = 0,522$ mA, $2/\sqrt{1 + (2\pi n_m)^2} = 0,643$, donc $z_1 = 0,0213$ et $x_1 = F_m/F_0 = 7$.

c) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = \sqrt{10}$, $n_M = 1$, $n_m = 0,32$, $\overline{i_m} = 0,64.I_M = 1,76$ mA, $D = 150/1,76 = 85$ mm/mA, $\overline{i_m} = 0,3.I_M = 0,825$ mA, $2/\sqrt{1 + (2\pi n_m)^2} = 0,445$, donc $z_1 = 0,016$ et $x_1 = F_m/F_0 = 8$.

Nous voyons ainsi que, dans le cas où l'on tolère une oscillation de grande amplitude :

— le rapport F_m/F_0 ne dépend pratiquement pas de l'amortissement de l'appareil de mesures ;

— le rapport F_m/F_0 dépend du type de graduation et du rapport $n_M/n_m = f_M/f_m$ des fréquences extrêmes de chaque échelle de mesures ;

— avec les constantes que nous avons adoptées pour le circuit de charge et pour l'appareil de mesures, l'amplitude totale d'oscillation est de 2 mm lorsque le rapport F_m/F_0 est compris entre 5 et 8 selon le type de graduation et la valeur de n_M/n_m.

Considérons maintenant le cas où l'on ne tolère qu'une vibration de faible amplitude, par exemple $\Delta = 0,2$ mm.

a) *Graduation linéaire.* — $n/n = 10$, $n = 0,2$. On a alors $z = 0,0066$ et $x_1 = F_m/F_0 = 12$.

b) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = 10$, donc $z_1 = 0,0043$ et $x_1 = 14,5$.

c) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = \sqrt{10}$, donc $z_1 = 0,0032$, soit $x_1 = 18$.

Les conclusions du cas précédent s'appliquent donc ici, avec cette différence que le rapport F_m/F_0 est compris entre 12 et 18 au lieu de

5 à 8. Dans ce second cas, qui est le plus intéressant, la variable $x_1 = F_m/F_0$ est donc toujours supérieure à 10, quel que soit l'amortissement. Si l'on tenait compte des harmoniques supérieurs, ce que nous allons faire, il faudrait compter sur des valeurs supérieures de F_m/F_0.

VIII. — Détermination des éléments de l'oscillation du cadre du galvanomètre.

1. Simplification des expressions générales. — L'oscillation complexe du cadre, θ_v, est représentée par la somme des oscillations sinusoïdales partielles :

$$\theta_v = \sum_{p=1}^{p\infty} \frac{k}{C}\, \bar{i}\, \frac{2}{\sqrt{1+(2\pi np)^2}} \, .\, z_p \, .\, \sin(pwt + \psi_p). \tag{29}$$

Nous avons vu, sur des exemples, que $x = w/r_0 = f/F_0$ est toujours supérieure à 5 environ ; il en résulte que l'on peut, sans erreur excessive, simplifier l'expression générale de z_p, car d est le plus souvent voisin de 1, de sorte que l'on peut négliger $d^2x_p^2$ devant $(x_p^2 - 1)^2$ et ensuite 1 devant x_p^2. On a donc, en passant aux déviations linéaires δ et en remplaçant $x_p = pw/r_0$ par le produit équivalent px_1, que nous écrirons simplement px en supprimant l'indice $(x = f/F_0)$:

$$(30) \quad \begin{cases} \delta_v = 2\, \dfrac{\bar{\delta}}{x^2} \displaystyle\sum_{p=1}^{p\infty} \frac{1}{p^2\sqrt{1+(2\pi np)^2}} \, .\sin(pwt + \psi_p) \\ \operatorname{tg}(\psi_p - \varphi_p) = \dfrac{d}{px} \, . \end{cases}$$

L'expression de $\operatorname{tg}(\psi_p - \varphi_p)$ peut encore être simplifiée car sa plus petite valeur est d'environ 0,2, soit $\psi_p - \varphi_p = -170°$; on peut donc admettre que $\psi_p - \varphi_p = -\pi$, donc :

$$\delta_v = -2\, \frac{\bar{\delta}}{x^2} \sum_{p=1}^{p\infty} \frac{1}{p^2\sqrt{1+(2\pi np)^2}} \, .\sin(pwt + \varphi_p)$$

ce que nous écrirons :

$$(31) \qquad \delta_v = +\frac{\bar{\delta}}{x^2} \, .\, s \qquad \text{avec} \qquad s = -2 \sum_{p=1}^{p\infty} \frac{\sin(pwt + \varphi_p)}{p^2\sqrt{1+(2\pi np)^2}}$$

de sorte que :

$$(32) \qquad \Delta' = \frac{\bar{\delta}}{x^2} \, .\, S' \qquad \text{et} \qquad \Delta'' = \frac{\bar{\delta}}{x^2} \, .\, S''$$

S' et $-S''$ étant les valeurs maxima respectivement positive et négative de s et (expr. 6) Δ' et Δ'' les déviations linéaires correspondantes.

2. Détermination des éléments principaux de la composante variable de la déviation linéaire. — Ces dernières expressions (31) et (32) sont d'une utilisation commode car $\overline{\delta}$, S′ et S″ peuvent être déterminées en fonction de la seule variable $n = R.C.f$, qui dépend uniquement du circuit de charge du condensateur ; sa valeur se trouve fixée, le plus souvent, par des considérations (telles que le type de graduation et le rapport n_M/n_m) qui ne font pas intervenir directement la valeur de la fréquence minima F_m. Il en résulte que, le circuit de charge étant déterminé, l'amplitude de l'oscillation parasite et les erreurs qui en résultent ne dépendent plus que du rapport $f/F_0 = x$ de la fréquence mesurée à la fréquence d'oscillation libre non amortie de l'équipage mobile du galvanomètre ou du milliampèremètre.

Le tableau II et la figure 8 donnent les valeurs de S′, S″, S′ + S″ et (S′ — S″)/2 en fonction de n.

Tableau II

n	0	0,01	0,02	0,035	0,05	0,06	0,08	0,1
S′	1,64	1,64	1,6[illegible]	1,62	1,59	1,57	1,5[illegible]	1,47
S″	3,10	3,07	2,98	2,83	2,68	2,57	2,37	2,16
S′ + S″	4,74	4,71	4,61	4,45	4,27	4,14	3,89	3,63
$\frac{S' - S''}{2}$	— 0,7[illegible]	— 0,72	— 0,67	— 0,61	— 0,56	— 0,50	— 0,43	— 0,35

$n < 0{,}1$.

n	0,15	0,2	0,3	0,5	0,75	1	1,5	2
S′	1,2[illegible]	1,11	0,87	0,61	0,41	0,30	0,23	0,16
S″	1,76	1,45	1,05	0,66	0,43	0,32	0,23	0,16
S′ + S″	3,04	2,56	1,92	1,27	0,84	0,62	0,46	0,32
$\frac{S' - S''}{2}$	— 0,24	— 0,17	— 0,1	— 0,025	— 0,012	— 0,008	— 0,0005	0

$0{,}15 \leqslant n \leqslant 2$.

La détermination de S′ et S″ a été faite de la façon suivante : nous avons tout d'abord recherché par une méthode graphique les valeurs de t qui correspondent au maximum et au minimum de $s(t)$ puis nous avons calculé les valeurs de $s(t)$ au voisinage du maximum et du minimum en utilisant un nombre suffisant d'harmoniques de façon

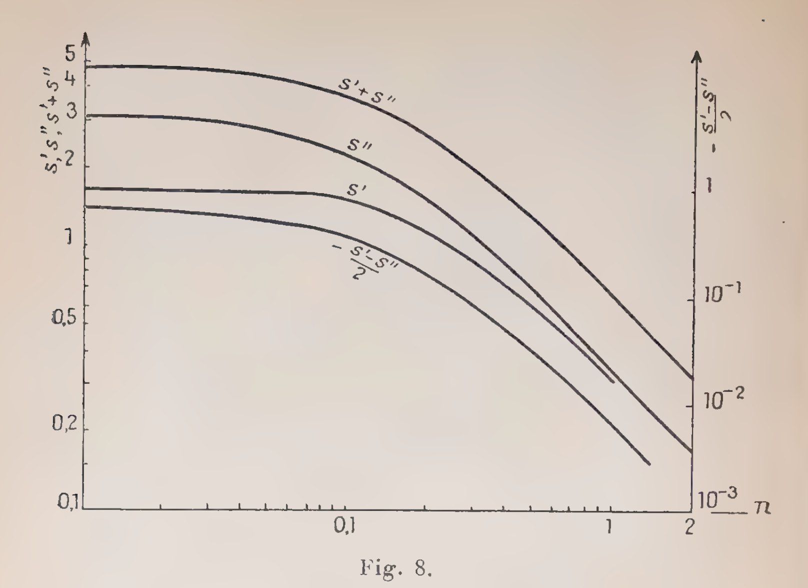

S'+S''
S''
S'
- (S'-S'')/2
S', S'', S'+S''
- (S'-S'')/2
5
4
3
2
1
0,5
0,2
0,1
0,1
1
2
n
10^-1
10^-2
10^-3

Fig. 8.

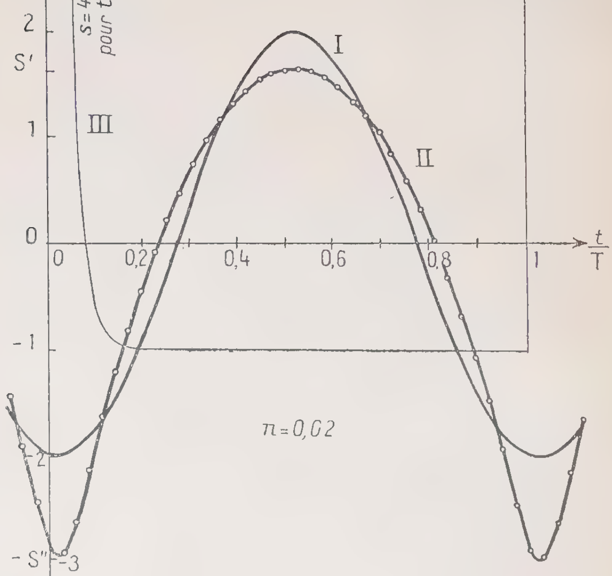

s(t)
s = 49 pour t = 0
I
II
III
S'
- S''
2
1
0
-1
-2
-3
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
t/T
n = 0,02

Fig. 9.

que les valeurs obtenues pour S′ et S″ soient exactes à 1 o/o environ.

Nous avons également calculé la variation en fonction du temps, pour une période, de la fonction $s(t)$, à laquelle est proportionnelle (expr. 31) la composante variable θ_v ou δ_v de la déviation. Les courbes de la figure 9 sont relatives à $n = 0{,}02$. La courbe I donne $s(t)$ en considérant seulement le premier harmonique (fondamental, $p = 1$) ; la courbe II a été obtenue en faisant la somme des mouvements partiels correspondant aux huit premiers harmoniques, soit :

$$-2 \sum_{p=1}^{p=8} \frac{\sin(p\omega t + \varphi_p)}{p^2 \sqrt{1 + (2\pi n p)^2}}.$$

Dans le but de mettre en évidence l'effet de l'inertie de l'équipage mobile du galvanomètre, nous avons calculé le mouvement d'un dispositif dénué d'inertie et d'amortissement ($I = F = 0$, exp. 10), de sorte que l'équation du mouvement se réduit à $C.\theta = ki$, soit :

$$\theta = \frac{k}{C} I_M . e^{-t/R.C} \qquad \text{d'où} \qquad \theta_v = \theta - \overline{\theta} = \frac{k}{C} I_M \left[e^{-\frac{1}{n} \cdot \frac{t}{T}} - n(1 - e^{-1/n}) \right]$$

et pour les déviations linéaires :

$$(33) \qquad \delta_v = \overline{\delta} . s(t) \qquad \text{avec} \qquad s(t) = \frac{e^{-\frac{1}{n} \cdot \frac{t}{T}}}{n(1 - e^{-1/n})} - 1$$

expressions analogues, pour l'appareil que nous avons considéré, aux expressions (31) valables pour un appareil normal. La courbe III de la figure 9 représente la forme de l'oscillation du cadre dans ce cas ; la valeur de S′ atteint 49, celle de S″ est égale à 1.

Les résultats précédents, en particulier ceux qui figurent dans le tableau II, permettent de résoudre les problèmes que nous avons signalés (III, 2). Nous avons vu, en effet, que leur solution nécessite la connaissance de la déviation δ correspondant au courant moyen i et des amplitudes maxima positive Δ' et négative Δ'' de l'oscillation ; Δ' et Δ'' se déterminent à partir de S′ et S″ tandis que δ ne fait intervenir, en ce qui concerne l'appareil de mesures, que la longueur de sa graduation.

Nous allons, pour terminer, donner quelques exemples d'application de ces résultats.

IX. — Utilisation pratique des résultats obtenus.

1. Calcul, en fonction de la fréquence, de l'amplitude de l'oscillation et de l'erreur de lecture pour un circuit de charge et un galvanomètre donnés. — Soit un circuit de charge caractérisé par $E = Vr = 275$ volts,

$R = 10^5$ ohms, d'où $I_M = 2{,}75$ mA, $C = 20$ KpF, d'où $n = R.C.f = 2.10^{-3}.f$. Admettons que le milliampèremètre donne toute sa déviation, 150 mm, pour 1 mA. Soit f_M la fréquence pour laquelle le courant moyen $\overline{i_M}$ est égal à 1 mA ; on a donc $n_M.I_M(1 - e^{-1/n_M}) = \overline{i_M}$, d'où $n_M = 0{,}4$ et $f_M = n_M/R.C = 0{,}4/2.10^{-3} = 200$ Hz. Les déviations δ étant liées aux courants i par la relation $\delta = D.i$, on a $D = 150$ mm/mA. Admettons enfin que la période d'oscillation libre $T_0 = 1/F_0$ de l'équipage mobile est de 1 seconde. On a donc $x = f/F_0 = f$.

Proposons-nous de calculer, en fonction de la fréquence f, l'amplitude totale $2\Delta = \Delta' + \Delta''$ de l'oscillation, ainsi que l'erreur relative de

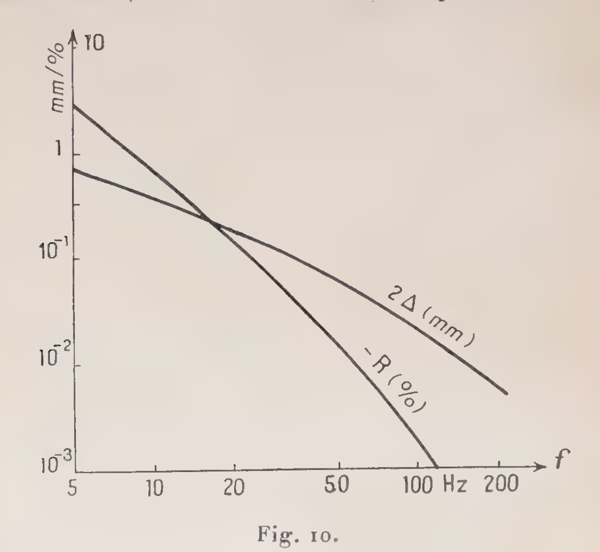


Fig. 10.

lecture $\Delta/\overline{\delta}$ (l'erreur absolue Δ ayant été définie précédemment, III, 2), soit $R = \Delta/\overline{\delta} = (\Delta' - \Delta'')/2.\overline{\delta}$. Il résulte des expressions (31) et (32) que $2\Delta = \overline{\delta}.(S' + S'')/x^2$ et $R = (S' - S'')/2.x^2$. $\overline{\delta}$ se calcule aisément à partir de la courbe de la figure 2 puisque l'on connaît $I_M = 2{,}75$ mA et $n = 2.10^{-3}.f$; $(S' + S'')$ est donné par la figure 8 ou le tableau II. Le calcul de l'erreur relative est également très simple. Les courbes de la figure 10 donnent les variations de 2Δ et de $-R$ en fonction de la fréquence 5 et 200 Hz.

On constate que, pour la déviation minima (5 Hz) égale 4,12 mm, l'amplitude totale de l'oscillation est de 0,75 mm et l'erreur relative de lecture entre la déviation moyenne lue et la déviation moyenne vraie atteint — 3 o/o. L'amplitude totale de l'oscillation décroît un peu plus vite que $1/f$ et l'erreur relative de lecture un peu plus vite que $1/f^2$.

2. Calcul du rapport F_m/F_0 pour différents types de graduation de l'appareil de mesures. — Nous allons reprendre le calcul du rapport $x_m = F_m/F_0$ dans les cas que nous avons déjà envisagés précédemment (VII) en admettant les mêmes valeurs numériques pour le circuit de charge et la longueur de la graduation du milliampèremètre.

a) *Graduation linéaire.* — $n_M/n_m = 10$, $n_M = 0{,}2$, $n_m = 0{,}02$. Le courant moyen $\overline{i}_m$ correspondant à n_m est donc $\overline{i}_m = 0{,}055$ mA et la déviation correspondante $\overline{\delta}_m = 15$ mm. Soit $2\Delta_M$ la déviation totale maxima tolérée à la fréquence F_m, et R_M l'erreur relative maxima de lecture. La figure 8 donne, pour $n = 0{,}02$: $S' + S'' = 4{,}61$ et $(S' - S'')/2 = -0{,}67$. On a donc (expr. 32) :

$$(34) \qquad x_m^2 = \overline{\delta} . \frac{S' + S''}{2\Delta m} \qquad \text{ou} \qquad x_m^2 = \frac{S' - S''}{2R_M}$$

l'une ou l'autre de ces expressions étant utilisée pour calculer x_m, selon que l'on se donne $2\Delta_M$ ou R_M.

En remplaçant $\overline{\delta}$, $(S' + S'')$ et $(S' - S'')/2$ par leurs valeurs, on obtient :

$$x_m^2 = 61/2 . \Delta_M \qquad \text{et} \qquad x_m^2 = -0{,}67/R_M$$

donc :

pour $2\Delta_M = 2$ mm :	$x_m = 5{,}5$	et	$R_M = -2$ o/o
pour $2\Delta_M = 0{,}4$ mm :	$x_m = 12{,}5$	et	$R_M = -0{,}5$ o/o

Rappelons que nous avions obtenu précédemment 5 et 12 respectivement pour x_m en considérant l'oscillation formée par le premier harmonique seulement. Les valeurs du rapport F_m/F_0 obtenues à partir de la forme réelle de l'oscillation sont donc pratiquement inchangées, mais il est maintenant possible d'évaluer l'erreur de lecture due à l'oscillation parasite.

b) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = 10$, $n_m = 0{,}19$, $\overline{i}_m = 0{,}522$ mA, $\overline{\delta}_m = 36{,}5$ mm, $(S' + S'') = 2{,}65$, $(S' - S'')/2 = -0{,}18$. Par conséquent :

pour $2\Delta_M = 2$ mm :	$x_m = 7$	$R_M = -0{,}4$ o/o
pour $2\Delta_M = 0{,}4$ mm :	$x_m = 15{,}5$	$R_M = -0{,}08$ o/o

Pour ce type de graduation, l'erreur relative sur la fréquence mesurée n'est pas égale à l'erreur relative sur la déviation. Pour $n_M/n_m = 10$, la première s'obtient en multipliant la seconde par le facteur 4,2 ; les erreurs sur la fréquence mesurée sont donc de $-1{,}7$ o/o pour $2\Delta_M = 2$ mm, et de $-0{,}3$ o/o pour $2\Delta_M = 0{,}4$ mm.

c) *Graduation semi-logarithmique.* — $n_M/n_m = \sqrt{10}$, $n_m = 0{,}32$,

$\bar{i}_m = 0{,}825$ mA, $\bar{\delta}_m = 70$ mm, $(S' + S'') = 1{,}83$ et $(S' - S'')/2 - 0{,}09$. Par conséquent :

pour $2\Delta_M = 2$ mm : $x_m = 8$ $R_M = -0{,}15$ o/o
pour $2\Delta_M = 0{,}4$ mm : $x_m = 18$ $R_M = -0{,}03$ o/o

Le rapport entre les erreurs sur la fréquence et les erreurs sur les déviations étant dans ce cas de 2,2, les erreurs de mesures ont donc respectivement pour valeur —0,3 o/o et —0,1 o/o.

3. **En résumé.** — La prise en considération des harmoniques supérieurs au premier, dans le calcul de l'amplitude d'oscillation, n'apporte pas de modification importante aux valeurs de F_m/F_0 par rapport à celles qui sont obtenues en négligeant ces harmoniques.

La détermination de la forme exacte de l'oscillation n'est cependant pas sans intérêt puisqu'elle permet de connaître l'erreur de lecture commise en notant la déviation moyenne δ_m de l'aiguille ou du spot au lieu de la déviation vraie $\bar{\delta}$ qui correspond au courant moyen $\bar{i}$.

Dans le cas où l'on tolère, à la fréquence minima F_m, une oscillation parasite de grande amplitude, 2 mm, cette erreur peut ne pas être négligeable (2 o/o), comme le montre le calcul que nous avons fait pour une graduation linéaire et un rapport de fréquences égal à 10.

Le cas le plus intéressant, cependant, est celui où l'amplitude totale d'oscillation est suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger. Avec les valeurs que nous avons admises pour l'appareil de mesures (graduation de 150 mm) et pour l'amplitude d'oscillation (0,4 mm), la fréquence minima F_m doit être de 12 à 18 fois supérieure à la fréquence F_0 d'oscillation libre de l'équipage mobile sans amortissement. Par conséquent, pour un appareil de mesures dont l'amortissement est tel que $d = 1{,}4$ et dont la pseudo-période est de 1 seconde, soit (fig. 12) $T_0 = 0{,}7$ seconde, la fréquence F_0 la plus basse que l'on puisse mesurer est (pour une graduation semi-logarithmique, rapport $f_M/f_m = 10$) égale à $18 . F_0 = 25$ Hz environ, valeur élevée pour un fréquencemètre d'usage général.

On voit par ce calcul que le phénomène que nous avons étudié peut limiter d'une façon parfois gênante le domaine des fréquences mesurables avec commodité par le fréquencemètre.

NOTE ANNEXE

Détermination de l'amortissement et de la période propre d'un galvanomètre.

Soit l'équation du mouvement du cadre :

(10) $$\mathrm{I}\frac{d^2\theta}{dt^2} + \mathrm{F}\frac{d\theta}{dt} + \mathrm{C}.\theta = k.i.$$

Supposons qu'aux instants négatifs le courant et la déviation soient nuls (cadre à l'équilibre) et, à $t = 0$, appliquons brusquement un

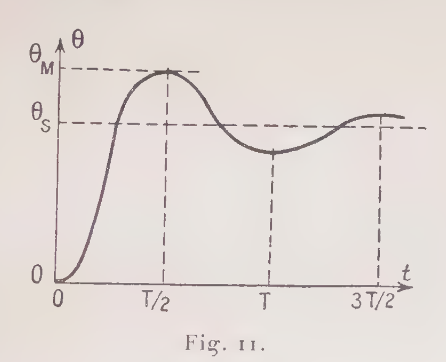


Fig. 11.

courant d'intensité i constante. Après un temps théoriquement infini, la déviation est stationnaire : $\theta_s = k.i/C$. Soit θ_M la déviation maxima correspondant à la première élongation (fig. 11) ; l'amortissement peut être caractérisé par le rapport θ_M/θ_s ou par le « dépassement relatif » $\rho = (\theta_M - \theta_s)/\theta_s$. Il est donc possible de calculer, à partir de ρ, le coefficient « d » caractéristique de l'amortissement.

La solution de (10) est $\theta = \theta_s + \theta' e^{-\alpha t}.\sin(\eta t + \varphi)$, α et η ayant les valeurs déjà données (expr. 13).

Les constantes θ' et φ sont déterminées par les conditions initiales du mouvement : $(\theta)_0 = 0$ et $(d\theta/dt)_0 = 0$, d'où :

(34) $$\theta = \theta_s\left[1 - \frac{e^{-\alpha t}}{\sqrt{1 - d^2/4}}\sin(\eta t + \varphi)\right]$$

avec :

$$\mathrm{tg}\,\varphi = \frac{\eta}{\alpha} = \frac{2\sqrt{1 - d^2/4}}{d}.$$

La première élongation maxima θ_M correspond à $d\theta/dt = 0$, ce qui donne, en calculant $d\theta/dt$: $\operatorname{tg}(\eta t + \varphi) = \eta/\alpha = \operatorname{tg}\varphi$ en vertu de (34). On a donc $\eta t + \varphi = \varphi + K\pi$, soit $\eta t = K\pi$ et par conséquent $t = \pi/\eta = T/2$, T désignant la pseudo-période du mouvement.

Par conséquent $\theta_M = \theta_s\left[1 + \dfrac{e^{-\alpha\pi/\eta}}{\sqrt{1 - d^2/4}}\sin\varphi\right]$, mais $\sin\varphi = \sqrt{1 - d^2/4}$ et $\alpha\pi/\eta = d/2\sqrt{1 - d^2/4}$, donc :

$$\rho = e^{-\dfrac{\pi d}{2.\sqrt{1 - a^2/4}}} \tag{35}$$

d'où l'on tire la valeur du coefficient d :

$$d = -\frac{2.\operatorname{Lg}\rho}{\sqrt{\pi^2 + \operatorname{Lg}^2\rho}}. \tag{36}$$

Le tableau III donne les valeurs de « d » pour un certain nombre de valeurs de ρ. La figure 12 donne la variation de « d » en fonction de ρ.

TABLEAU III

Valeurs du coefficient d'amortissement « d » *et du rapport* T_0/T *en fonction du « dépassement relatif »* $\rho = (\theta_M - \theta_s)/\theta_s$.

ρ	d	$\frac{T_0}{T}$	ρ	d	$\frac{T_0}{T}$
1	0	1	0,20	0,91	0,89
0,95	0,032	1	0,15	1,04	0,86
0,90	0,063	1	0,10	1,18	0,81
0,80	0,14	1	0,075	1,28	0,77
0,70	0,23	0,995	0,05	1,38	0,72
0,60	0,32	0,99	0,04	1,43	0,70
0,50	0,43	0,98	0,03	1,49	0,67
0,40	0,56	0,96	0,02	1,57	0,63
0,30	0,73	0,94	0,01	1,65	0,56
0,20	0,91	0,89	0	2	0

Nous avons vu qu'il est également utile de connaître la période d'oscillation libre T_0 du cadre, sans amortissement. La dérivée $d\theta/dt$ s'annule aux instants t pour lesquels $\eta t = K.\pi$; l'intervalle de temps qui sépare deux maxima successifs est donc toujours égal à la

pseudo-période T, qui est liée à la période T_0 sans amortissement par la relation :

(37) $$\frac{T_0}{T} = \sqrt{1 - \frac{d}{4}} = \frac{\pi}{\sqrt{\pi^2 + \mathrm{Lg}^2\,\rho}}.$$

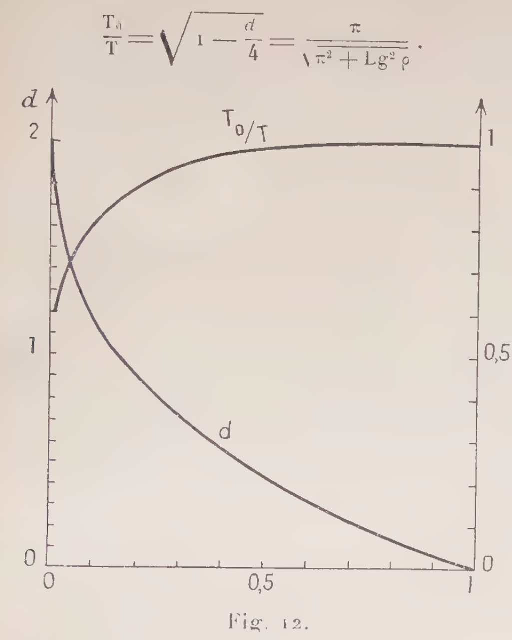


Fig. 12.

Les valeurs du rapport T_0/T sont données, en fonction de ρ, par le tableau III et la figure 12.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES GALVANOMÈTRES A CADRE MOBILE DE HAUTE SENSIBILITÉ A LA TENSION. APPLICATIONS A QUELQUES PROBLÈMES DE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Par Jean COURSAGET

SOMMAIRE. — La première partie de ce travail est une étude générale des conditions de sensibilité des galvanomètres à cadre mobile. Les expressions de la sensibilité « interne » et de la sensibilité en fonction des dimensions du cadre conduisent à préciser les caractéristiques des galvanomètres sensibles. La réalisation de tels appareils présente de grandes difficultés. Pour les surmonter nous avons utilisé deux méthodes nouvelles.

La première est exposée dans le deuxième chapitre. Elle consiste à réduire le couple directeur en utilisant l'action magnéto-cristalline exercée par un champ magnétique auxiliaire sur un cristal de sidérose fixé à l'équipage mobile. Le galvanomètre « à cristal » que nous décrivons est à la fois très sensible (0,03 microvolt/mm. à 1 m.) et très robuste parce que son ruban de suspension est identique à celui d'un appareil classique dix fois moins sensible. En outre le couple directeur est réglable et l'appareil peut être utilisé dans des conditions très diverses.

La deuxième méthode fait l'objet du troisième chapitre : un dispositif simple appelé « cadre couplé » permet d'introduire dans le circuit de mesure des forces électromotrices proportionnelles aux deux premières dérivées de l'angle de rotation du cadre du galvanomètre par rapport au temps. On peut ainsi régler à volonté le régime des oscillations et, en particulier, on peut réduire la résistance critique, ce qui autorise

l'emploi d'un champ magnétique intense. Ce dispositif, adaptable à tout galvanomètre, n'introduit aucune perturbation susceptible d'affecter l'exactitude des mesures. Une sensibilité de 0,009 microvolts/mm. à 1 m. a été atteinte.

Le quatrième chapitre est consacré à des recherches de physique biologique pour lesquelles ces galvanomètres sensibles ont été nécessaires. Elles comprennent deux études : l'une sur les conditions d'apparition de la galvanonarcose, l'autre sur la mesure des pressions osmotiques des liquides biologiques.

INTRODUCTION

Le galvanomètre à cadre mobile n'a guère plus d'un demi-siècle d'existence. Ce fut seulement en 1882 que d'Arsonval, en collaboration avec Deprez (9, 10), imagina cet appareil aujourd'hui si répandu dans nos laboratoires. Depuis lors, il a été l'objet de nombreux perfectionnements, suscités par les qualités remarquables qu'il possède.

Sa sensibilité au courant permet la mesure d'intensités de l'ordre de 10^{-10} ampère. Sa résistance interne est faible, ce qui, dans les circuits de résistance élevée, assure un faible coefficient de température, et, dans les circuits peu résistants, permet d'atteindre une haute sensibilité à la tension : avec la méthode décrite au chapitre III, nous avons pu mesurer des différences de potentiel inférieures à 10^{-8} volt. Il présente aussi l'avantage d'une échelle proportionnelle. Enfin son emploi est beaucoup plus aisé que celui du galvanomètre à aimant mobile, non seulement parce qu'il est insensible au champ magnétique terrestre et possède ainsi un zéro fixe, mais aussi parce que le régime d'amortissement des oscillations peut être réglé avec la plus grande facilité.

La variation du champ magnétique de l'aimant est d'une lenteur telle qu'elle ne saurait être gênante : l'aimant Alnico 2 par exemple présente une variation de flux tout à fait négligeable, évaluée à environ 0,03 pour cent par siècle.

Le domaine du galvanomètre à cadre mobile par le seul usage de shunts appropriés, s'étend sensiblement de 10^{-10} ampère à 100 000 ampères. Pour les mesures de longueur cela représente l'intervalle qui sépare 0,01 micron du quart du méridien terrestre. Il est peu de dispositifs susceptibles d'embrasser une aussi vaste étendue.

De 1882 à 1890 des progrès importants furent réalisés par Deprez et d'Arsonval puis Ayrton (1) et Mather (57), mais pendant les trente années suivantes on apporta peu d'améliorations (55). A partir de

1920, quelques chercheurs dont F. Zernicke (59) et W. J. H. Moll reprirent la question et montrèrent que l'appareil pouvait être considérablement amélioré. Sous leur influence et sous celle de A. V. Hill et de son collaborateur A. C. Downing (11, 12), un important travail théorique et technique a été entrepris qui a permis de réaliser des galvanomètres beaucoup plus sensibles. On sait le degré de perfection qu'atteignent les appareils construits par ces chercheurs.

Les méthodes nouvelles décrites dans ce travail conduisent à un gain de sensibilité particulièrement précieux en physique biologique. Elles rendent possible la mesure de variations plus discrètes de la température, de la pression osmotique, de la conductivité des tissus ce qui doit permettre de préciser le mécanisme de divers phénomènes biologiques.

CHAPITRE PREMIER

LA SENSIBILITÉ DES GALVANOMÈTRES A CADRE MOBILE

A. — Les diverses expressions de la sensibilité.

Lorsqu'on applique aux bornes d'un galvanomètre une différence de potentiel constante V_0, l'équipage mobile est sujet à un mouvement dont l'équation différentielle est :

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + \left(\frac{\Phi_0^2}{R} + a\right)\frac{d\theta}{dt} + C\theta = \Phi_0\frac{V_0}{R} = \Phi_0 i_0, \tag{1}$$

où θ, I, Φ_0, R, C et a représentent respectivement :

- θ : l'angle du plan des spires du cadre à l'instant t avec sa position de repos,
- I : le moment d'inertie de l'équipage mobile par rapport à l'axe de rotation,
- Φ_0 : le flux magnétique à travers le cadre lorsque son plan est normal aux lignes de force du champ,
- R : la résistance électrique totale du circuit,
- C : la constante de torsion du ruban de suspension,
- a : la constante d'amortissement par l'air.

Habituellement la constante a est négligeable par rapport à Φ_0^2/R si bien que l'équation (1) se réduit à :

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Phi_0^2}{R}\frac{d\theta}{dt} + C\theta = \Phi_0 i_0. \tag{2}$$

Ce mouvement d'oscillation est hypoamorti ou hyperamorti suivant que R est supérieur ou inférieur à la résistance critique R_c :

$$R_c = \frac{\Phi_0^2}{2\sqrt{IC}}. \tag{3}$$

Pour la rapidité et la commodité des mesures, on est conduit à adopter le régime d'amortissement critique ou un régime très légèrement hypoamorti qui permet de déceler les frottements solides accidentels. Toutes les expressions de la sensibilité doivent être relatives à un appareil utilisé dans ces conditions.

Lorsque le mouvement de l'équipage cesse, la déviation finale θ_λ est donnée par :

$$\theta_\lambda = \frac{\Phi_0}{C} i_0. \tag{4}$$

Sensibilité au courant ou « aux ampères ». — Elle est définie par la limite du rapport de la déviation θ_λ au courant i_0 qui la produit, lorsque ce courant tend vers une valeur nulle :

$$\sigma_i = \lim \frac{\theta_\lambda}{i_0} = \frac{\Phi_0}{C}. \tag{5}$$

Mais cette expression ne rend pas compte du fait que l'on est pratiquement astreint à donner à la résistance du circuit une valeur voisine de la résistance critique.

Sensibilité à la tension ou « aux volts ». — C'est la valeur limite du rapport de la déviation θ_λ à la force électromotrice V_0, appliquée aux bornes du circuit de mesure lorsque V_0 tend vers zéro :

$$\sigma_V = \lim \left| \frac{\theta_\lambda}{V_0} \right| = \frac{\theta_\lambda}{R i_0}. \tag{6}$$

Si l'on tient compte de la condition d'amortissement critique, il vient :

$$\sigma_V = \frac{\theta_\lambda}{R_c i_0} = \frac{2}{\Phi_0}\sqrt{\frac{I}{C}}, \tag{7}$$

et si l'on introduit la période T_0 de l'équipage mobile en circuit ouvert :

$$\left(T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{I}{C}}\right), \tag{8}$$

σ_V s'écrit finalement :

$$\sigma_V = \frac{T_0}{\pi\Phi}. \tag{9}$$

Cette expression met en relief l'intérêt d'une *longue période*, résultant soit d'une faible valeur de la constante du couple de rappel soit d'un moment d'inertie élevé de l'équipage mobile.

La présence de Φ_0 en dénominateur peut sembler paradoxale. La valeur des forces électro-magnétiques agissant sur l'équipage mobile est proportionnelle à celle de ce flux ; mais la valeur de la résistance critique est proportionnelle à Φ_0^2 et la sensibilité maxima à la tension d'un galvanomètre donné est obtenue quand la résistance critique R_c possède la valeur minima compatible avec la résistance du galvanomètre et celle du circuit de mesure.

Sensibilité à la puissance ou aux « watts ». — Son expression résulte de la multiplication membre à membre de (5) et (6) ou de (5) et (9) ; c'est donc la valeur limite du rapport du carré de la déviation θ_λ à la puissance W_0 dépensée dans tout le circuit lorsque W_0 tend vers zéro :

$$\sigma_W = \lim \left| \frac{\theta_\lambda^2}{W_0} \right| = \frac{T_0}{\pi C} \qquad (10)$$

ou encore en utilisant (8) :

$$\sigma_W = \frac{T_0^3}{4\pi^3 I}. \qquad (11)$$

Cette relation montre à nouveau l'importance d'une période élevée. A période égale, la sensibilité à la puissance est la meilleure pour l'équipage dont le moment d'inertie est le plus faible. Ainsi apparaît, pour la mesure des puissances électriques, la supériorité des équipages mobiles de faibles dimensions. Cet avantage existe aussi pour la mesure des courants et des différences de potentiel mais les expressions (5) et (9) ont l'inconvénient de ne pas le mettre en évidence.

Les expressions suivantes traduisent plus fidèlement la réalité physique.

Sensibilité « interne » à la tension et à la puissance. — La sensibilité aux volts σ_V et la sensibilité aux watts σ_W ne tiennent pas compte de la résistance propre du galvanomètre, ni de la perturbation que sa présence apporte dans le circuit de mesure. La sensibilité « interne » aux volts σ_v et la sensibilité « interne » aux watts σ_w sont relatives à la chute de tension v_0 et à la puissance dépensée w_0 dans le cadre même de l'appareil et non dans l'ensemble du circuit de mesure. Leurs définitions se déduisent donc de celles de σ_V et de σ_W en remplaçant V_0 et W_0 par v_0 et w_0. Leurs expressions :

$$\sigma_v = \lim \left| \frac{\theta_\lambda}{v_0} \right| = \sigma_V \frac{R_c}{R_G} \quad \text{et} \quad \sigma_w = \lim \left| \frac{\theta_\lambda^2}{w_0} \right| = \sigma_W \frac{R_c}{R_G} \qquad (12)\ (13)$$

où R_G est la résistance interne du galvanomètre et R_c la résistance totale du circuit de mesure en régime d'amortissement critique, définissent la *limite supérieure* de la sensibilité classique à la tension ou à la puissance, atteinte lorsque la résistance critique est égale à la résistance interne.

D'autre part, on peut établir (cf. p. 38) la relation :

$$I = A\frac{S^2}{R_G} \qquad \text{ou} \qquad I = A\frac{\Phi_0^2}{R_G H^2} \qquad (14)\ (15)$$

où S est la surface du cadre, I le moment d'inertie de l'équipage mobile et A une constante dépendant du métal et de la forme du cadre.

En utilisant les expressions de la période en circuit ouvert et de la résistance critique, la relation (15) peut s'écrire :

$$R_c/R_G = \frac{1}{4\pi A} T_0 H^2 \qquad (17)$$

et les expressions (12) et (13) deviennent :

$$\sigma_v = T_0^2 H/4\pi^2 AS \qquad \text{et} \qquad \sigma_w = T_0^4 H^2/16\pi^4 AI \qquad (18)\ (19)$$

Ces deux relations mettent en évidence l'importance d'un *champ magnétique d'intensité élevée* aussi bien pour la sensibilité à la tension que pour celle à la puissance. Si nous rapprochons (18) de (9), il apparaît que la faible valeur du flux magnétique nécessaire à une sensibilité aux volts élevée ne doit pas être la conséquence d'une intensité médiocre du champ magnétique mais des *dimensions réduites* du cadre du galvanomètre.

Cette conclusion importante peut être précisée et étendue au cas de la sensibilité au courant si l'on exprime σ_i, σ_v et σ_W en fonction de la largeur a du cadre.

Remarque. — La relation (17) montre que pour une valeur donnée du rapport R_c/R_G, la période T_0 est uniquement fonction de l'intensité H du champ maguétique.

Expression de la sensibilité en fonction des dimensions du cadre. — Soit un cadre rectangulaire de largeur a et de longueur Ka bobiné avec un fil de longueur l et de diamètre d. Soit δ la densité du métal. Le moment d'inertie I et la surface S de ce cadre peuvent s'écrire (formules 27 et 28, p. 37) :

$$I = \frac{\pi a^2 d^2 \delta l}{48}\frac{3K+1}{K+1} \qquad S = \frac{al}{2}\frac{K}{K+1},$$

ou encore, en remplaçant l par sa valeur $2na(K+1)$ en fonction du nombre n de spires :

$$I = \frac{\pi n a^3 d^2 \delta}{24}(3K+1) \qquad S = Kna^2. \tag{20}$$

On a par suite :

$$I/S = \pi d^2 \delta a (3K+1)/24K. \tag{21}$$

Si, d'autre part, on rapproche la formule (5) de la sensibilité aux ampères de la formule (8) de la période en circuit ouvert, on peut écrire :

$$\sigma_i = \frac{\Phi_0}{c} = \frac{T_0^2 H}{4\pi^2} \frac{S}{I}. \tag{22}$$

Remplaçant alors S/I par sa valeur (21), on a :

$$\sigma_i = \frac{6K}{3K+1} \frac{T_0^2 H}{\pi^3 d^2 \delta} \frac{1}{a}. \tag{23}$$

Pour des valeurs constantes de d, δ, K, T_0 et H, la sensibilité aux ampères varie comme l'*inverse de la largeur du cadre.*

De la même façon la formule (9) de la sensibilité aux volts et l'expression (20) de la surface du cadre conduisent à :

$$\sigma_V = \frac{T_0}{\pi \Phi_0} = \frac{T_0}{\pi H} \frac{1}{S} = \frac{T_0}{K\pi n H} \frac{1}{a^2}. \tag{24}$$

Multipliant (23) et (25) membre à membre, il vient :

$$\sigma_W = \frac{T_0^3}{4\pi^3} \frac{1}{I} = \frac{6T_0^3}{(3K+1)\pi^4 n d^2 \delta} \frac{1}{a^3}. \tag{25}$$

On peut enfin exprimer la résistance critique R_c en fonction de a :

$$R_c = \frac{\Phi_0^2}{2\sqrt{IC}} = \frac{T_0 H^2}{4\pi} \frac{S^2}{I} = \frac{6K^2}{3K+1} \frac{n T_0 H^2}{\pi^2 d^2 \delta} a. \tag{26}$$

Tout galvanomètre sensible doit donc posséder un cadre très étroit. Un fil fin et léger est propre à assurer une meilleure sensibilité au courant (formule 23). Un cadre court avec un petit nombre de spires favorisera la sensibilité à la tension (formule 24). Mais dans les deux cas, le moment d'inertie doit être aussi faible que possible.

Dans toutes les formules précédentes on exprime les sensibilités en radian par unités électromagnétiques c. g. s. d'intensité, de tension ou de puissance, soient σ_i, σ_V et σ_W les valeurs correspondantes.

Par ailleurs, l'usage s'est répandu de désigner l'intensité i_0 (en ampères), la tension V_0 (en volts) ou la puissance W_0 (en watts) nécessaires pour produire une déviation du spot de 1 mm. sur une

échelle à 1 m. Pour passer aisément d'un système à l'autre, il est commode d'utiliser les trois relations suivantes :

$$\left\{\begin{array}{r} 2i_0\sigma_i = 10^{-2} \\ 2V_0\sigma_V = 10^{-11} \\ 2W_0\sigma_W = 10^{-10} \end{array}\right.$$

La multiplicité des expressions de la sensibilité d'un galvanomètre permet une compréhension plus complète de l'appareil, de son usage, et aussi de sa construction. Certaines de ces relations expriment mieux la complexité de l'instrument ; mais dans chaque cas particulier d'emploi, dans tout circuit donné, ces diverses expressions sont équivalentes.

B. — Réalisation des galvanomètres très sensibles.

Une longue période, un cadre de dimensions faibles et un champ magnétique intense confèrent à un galvanomètre une haute sensibilité. Mais ces qualités, qu'il faut associer, sont difficilement compatibles.

Longue période. — La valeur de la période est limitée par la commodité ou la rapidité des mesures, et aussi, pour des équipages mobiles de très faible inertie, par les difficultés de réalisation des couples directeurs.

Il est intéressant de considérer l'influence de la forme du cadre sur sa surface et son moment d'inertie. Pour les cadres rectangulaires, le rapport K de la longueur à la largeur présente une valeur optima. Si a est la longueur du petit côté, d le diamètre du fil, δ la densité du métal et l la longueur du fil bobiné, le moment d'inertie I du cadre par rapport à l'axe de rotation a pour expression :

$$I = \frac{\pi d^2 \delta l}{96(K+1)}\left[2a^2 + 3K(d^2 + 2a^2)\right].$$

d^2 est pratiquement toujours inférieur à $10^{-3} \times 2a^2$. On peut donc le négliger et il vient :

$$I = \frac{\pi a^2 d^2 \delta l}{48}\,\frac{3K+1}{K+1}. \qquad (27)$$

La surface S du cadre est :

$$S = \frac{l}{2a(K+1)}Ka^2 = \frac{al}{2}\,\frac{K}{K+1}. \qquad (28)$$

D'où :

$$I/S = \frac{\pi a d^2 \delta}{24} \frac{3K + 1}{K}. \quad (29)$$

La figure 1 est représentative de la relation (29). L'hyperbole est asymptote à la droite $y = +3$.

Une valeur de K voisine de 4 correspond pratiquement à la valeur limite de I/S, c'est-à-dire (formule 22) à une sensibilité au courant maximum.

Mather (37) fut le premier à montrer l'avantage d'un cadre allongé.

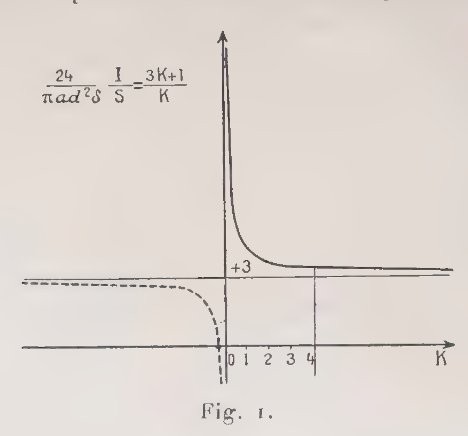


Fig. 1.

Remarque : Si ρ est la résistivité du fil, la résistance électrique du cadre a pour expression :

$$R_G = \rho \frac{4l}{\pi d^2}. \quad (30)$$

En rapprochant (30) de (27) et de (28), on obtient par simple remplacement :

$$I = [\rho\delta(K + 1)(3K + 1)/3K^2][S^2/R_G], \quad (31)$$

relation qui, sous la forme (14), nous a permis d'établir les formules de la « sensibilité interne ».

Cadres de dimensions faibles. — W. J. H. Moll (39) a mis en évidence combien cette qualité était liée à la sensibilité.

La construction des cadres minuscules est un travail délicat mais ne présente pas de difficultés insurmontables lorsque l'on dispose d'un micro-appareillage approprié. F. Combes (6) a réalisé un équipage dont la masse est de l'ordre d'une vingtaine de milligrammes. Il n'est nullement impossible de construire des cadres encore plus petits (14, 27). On est malheureusement arrêté dans cette voie par des difficultés connexes : le miroir et le couple de rappel.

Le miroir. — Il est vain de construire un équipage dans lequel le moment d'inertie du miroir occupe une place trop importante. Il faut pouvoir réduire parallèlement les dimensions du cadre et celles du miroir si l'on ne veut pas allonger inutilement la période. Mais la réalisation de bons miroirs de dimensions réduites présente de sérieuses difficultés. Le polissage crée, en effet, des tensions superficielles qui déforment la surface ; une couche trempée de quelques microns d'épaisseur apparaît ; la courbure de la surface finale est, en gros, inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du miroir. Avec des miroirs de 0,2 mm. d'épaisseur, on obtient un rayon de courbure voisin de 3 m.

M. Fouretier (19) a essayé de résoudre le problème en polissant le miroir sur les deux faces, ou en partant d'une surface convexe.

Le dépôt métallique détermine aussi des tensions superficielles, surtout si le coefficient de dilatation du métal est différent de celui du verre ce qui est le cas de l'aluminium.

Si le polissage et le dépôt métallique interdisent l'usage d'épaisseurs très faibles, les phénomènes de diffraction lumineuse limitent la réduction de la surface réfléchissante :

Le miroir plan, solidaire de l'équipage mobile, est centré sur l'axe d'une lentille convergente, fixée au tube du galvanomètre. La fente source est placée dans le plan focal de cette lentille ; son image se forme dans ce même plan sur la réglette graduée. Le miroir joue pour le faisceau lumineux le rôle d'un diaphragme et donne naissance à des franges de diffraction au niveau de l'image. D'après le principe de Huygens-Fresnel, la vibration diffractée en un point du plan image a pour expression une intégrale de la forme :

$$S = k\int\int_S \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right)dS,$$

où δ représente la différence des chemins optiques entre les rayons issus respectivement du centre du miroir et de l'élément dS de sa surface S.

L'image de la fente présente une série de franges noires équidistantes parallèles à la fente. Si f est la distance focale de la lentille, λ la longueur d'onde utilisée, les premières franges noires, de part et d'autre du maximum central, sont distantes de :

$$\begin{cases} \Delta = 1{,}22\lambda f/r \\ \Delta_R = 2\lambda f/a \end{cases}$$

dans le cas, respectivement, d'un miroir circulaire de rayon r et d'un miroir rectangulaire dont le côté a est perpendiculaire à la fente.

Par exemple, un miroir rond de 3 mm. de diamètre conduit, pour $\lambda = 0{,}6\ \mu$ et $f = 100$ cm., à une tache de largeur $\Delta = 0{,}5$ mm. Si on le remplace par un miroir rectangulaire de même surface de

$2 \times 3{,}5$ mm., le moment d'inertie est réduit aux 6/10 de sa valeur, mais la tache de diffraction atteint 0,6 mm.

Les miroirs rectangulaires permettent, à surface égale, de réduire de 10 o/o le moment d'inertie du miroir, sans élargir la tache de diffraction. Une réduction plus importante s'accompagne inévitablement d'un élargissement de cette tache. Il existe donc une valeur inférieure limite au moment d'inertie du miroir, et par suite, à celui du cadre.

Le couple de rappel. — Le couple de rappel, plus encore que le miroir, empêche de réaliser des équipages très petits. Trois facteurs contribuent à limiter les possibilités de diminution du couple de rappel : la résistance électrique, le mouvement brownien, le « magnétisme » du cadre et les phénomènes d'hystérésis.

La résistance électrique. — Le problème consiste à obtenir des constantes de torsion faibles sans résistance électrique élevée. On choisit un métal ou un alliage possédant une résistivité électrique et un module de torsion faibles : l'argent remplit ces deux conditions ; il a été le premier employé ; actuellement on lui préfère les alliages de cuivre avec le phosphore, le béryllium, la silice, etc. Les rubans sont supérieurs aux fils ronds et, pour une charge donnée, il existe pour chaque métal un aplatissement optimum du ruban. Alors que la constante de torsion d'un fil rond est donnée par la formule :

$$C = \mu \frac{\pi r^4}{2l} \text{ dyne-cm/radian}$$

où l est la longueur du fil, r son rayon et μ le module de rigidité, celle d'un fil très aplati apparaît comme la somme d'un terme dû à la torsion pure et d'un terme dû à la tension F du fil (41) :

$$C = \frac{1}{3} \frac{s}{l} \left(\mu s \frac{b}{a} + \frac{F}{4} \frac{a}{b} \right) \quad (32)$$

où s, a, b représentent la section, la largeur et l'épaisseur du fil. L'aplatissement optimum se déduit immédiatement de (32) :

$$a/b = 2\sqrt{\mu s/F}.$$

A section, donc à résistance égale, le ruban d'aplatissement optimum a souvent une constante de torsion inférieure au dixième de celle du fil rond.

Dans une nouvelle étape, on a renoncé à faire jouer au ruban de suspension le rôle de conducteur de courant. La formule (32) met, en effet, en évidence qu'un ruban a une constante de torsion plus faible s'il n'est pas tendu. Pour les faibles sections, la différence est considérable. D'après (32) la constante de torsion d'un ruban non tendu travaillant à la torsion pure est :

$$C = \frac{1}{3} \mu \frac{s}{l} b^2. \quad (33)$$

Pour un ruban travaillant à la flexion, la valeur de C est très légèrement inférieure. Ainsi un ruban d'argent (module de rigidité $= 2\,500$ kg/$\overline{\text{mm}}^2$) de $1\ \mu \times 160\ \mu$ chargé à 1 kg/$\overline{\text{mm}}^2$ (soit un équipage de 160 mg.) a d'après (32) une constante de torsion de $3{,}3 . 10^{-3}$ dyne-cm/radian ; celle du même ruban non chargé est $1{,}3 . 10^{-3}$ pour un travail à la torsion et $0{,}8 . 10^{-3}$ pour un travail à la flexion.

En général ces rubans conducteurs sont en or, parce que l'on peut obtenir facilement des rubans minces de ce métal et aussi, parce qu'il s'altère peu. Dans le galvanomètre du type Zernicke construit par Moll (39, 40) les rubans d'or ont une épaisseur voisine de $0{,}4\ \mu$. Ils présentent une constante de torsion de l'ordre de $3 . 10^{-4}$ dyne-cm/radian soit environ 10 pour cent de celle du fil de suspension.

Ce dernier n'a plus besoin d'être conducteur. On choisit en général le quartz qui présente, à la fois, une charge de rupture (120 kg/$\overline{\text{mm}}^2$) et un module de rigidité ($\mu = 3\,000$ kg/$\overline{\text{mm}}^2$) très élevés.

Ce procédé n'est pas sans inconvénients. En particulier, il rend l'équipage beaucoup plus fragile et très délicat à construire. En outre, l'or des rubans doit être très pur : pour des titres usuels de 950/1 000 la résistivité est fréquemment deux ou trois fois supérieure à celle de l'or pur. Enfin, le couple introduit par les rubans doit rester faible par rapport à celui du fil de suspension ; sans cela le zéro est instable et la sensibilité varie.

Nous avons apporté une solution nouvelle à ce problème : par l'emploi d'un couple magnéto-cristallin, on peut obtenir des couples de rappel plus faibles sans accroître ni la résistance électrique ni la fragilité (cf. chap. II).

Le mouvement brownien. — Ce phénomène apparaît comme une limite à la sensibilité qu'il est possible d'atteindre. G. Ising (29, 30) a traité ce problème en 1926 puis en 1932, tandis que dans l'intervalle Ornstein (42) et ses collaborateurs en ont fait une étude expérimentale [1]. Pour un équipage à l'amortissement critique, les déplacements du spot ont, à la température ordinaire, une valeur quadratique moyenne inversement proportionnelle à la constante *C* du couple de rappel. Pour $C = 10^{-6}$ c. g. s., $\sqrt{\overline{\Delta^2}} = 0{,}2$ mm. La diminution du couple de torsion entraîne donc un accroissement des fluctuations browniennes du spot.

(1) E. Hochard (28) a enregistré, quelques années plus tard, les oscillations browniennes d'un spot dans des conditions particulièrement bonnes : un support de longue période propre éliminait les microséismes, tandis qu'un couplage ingénieux par photo-relais et transformateur entre deux galvanomètres amplifiait très fidèlement les fluctuations du premier ; depuis 1932 divers auteurs ont abordé cette question (2, 17, 48, 49, 50).

Le « magnétisme » du cadre. — Le fil utilisé pour la construction du cadre doit être diamagnétique. En fait, il s'avère que cette condition est impossible à réaliser. Même si l'on part de métal très pur, et, qu'après décapage de gros fil, on termine avec des filières de diamant le fil n'est pas exempt de ferromagnétisme, soit par suite des impuretés du métal, soit à cause des inévitables souillures (53, 55).

Un travail de recherche a été entrepris en Angleterre (3) et, plus récemment, des méthodes de désaimantation partielle par nettoyage ou recuit ont été proposées (5, 13, 51). Ce phénomène impose une limite inférieure au couple de rappel et une limite supérieure à l'intensité du champ magnétique.

Champ magnétique intense. — Depuis quelques années les propriétés des matériaux magnétiques ont été considérablement améliorées. Pour les aciers au carbone le champ magnétique coercitif était voisin de 50 œrsteds. Il est de 210 œrsteds pour les aciers au cobalt (40 pour cent). Récemment les alliages d'argent (81 pour cent) ont permis d'atteindre 6 000 œrsteds.

L'énergie externe $(H. B.)_{max}$ est passée de 180 000 $ergs/\overline{cm}^3$ (acier au carbone) à 940 000 (cobalt 40 o/o), puis à 4 500 000 (alnico 5). Ces progrès importants (21) permettent de réaliser des champs plus intenses avec des aimants de volume plus faible.

Malheureusement, le « magnétisme » des cadres limite l'emploi de ces champs magnétiques. Ce phénomène se manifeste sous trois formes principales :

1° Un cadre suspendu par un fil sans torsion (cocon) dans un champ magnétique intense possède une orientation privilégiée variable avec les traitements magnétiques, mécaniques ou thermiques subis par le cadre.

2° La période d'un galvanomètre en circuit ouvert varie avec le champ magnétique (le couple « parasite » est, en première approximation, proportionnel au carré de l'intensité du champ). Elle ne reprend pas sa valeur primitive quand, après avoir augmenté le champ magnétique pendant un certain temps, on lui redonne sa valeur initiale.

3° Après une déviation importante et prolongée, le spot ne revient pas au zéro.

Toutes ces manifestations ne s'expliquent pas par la seule présence d'impuretés ferro-magnétiques soumises à des cycles d'hystérésis. Le paramagnétisme, l'anisotropie magnétique cristalline semblent y jouer un rôle important. Certains métaux ou alliages sont particulièrement favorables : l'or est un des meilleurs, mais sa densité accroît beaucoup le moment d'inertie du cadre ; le cuivre est amélioré par un recuit 2 heures à 900° (7), tandis qu'un traitement identique est inefficace sur l'argent.

L'usage d'un champ radial dans l'entrefer est recommandé, mais la présence d'impuretés paramagnétiques ou ferromagnétiques modifie la topographie du champ.

Un des meilleurs moyens d'étudier l'importance de ces phénomènes sur un galvanomètre est d'établir la courbe $\sigma = f(H)$ représentant les variations de la sensibilité au courant en fonction de l'intensité du champ magnétique. La figure 6, page 64, représente trois courbes $\sigma_i = f(H)$ obtenues avec trois cadres de nature différente.

C. — L'amplification de la sensibilité. Ses limites.

Les divers facteurs de sensibilité sont difficilement compatibles : l'impossibilité de réaliser des miroirs d'assez faible inertie empêche de construire des cadres de dimensions très réduites. Une longue période et un équipage minuscule exigent un couple de rappel trop faible : il introduit une résistance électrique trop élevée et est irréalisable en présence d'un champ magnétique intense.

On peut avoir recours à l'amplification de la sensibilité. Celle-ci peut être réalisée de trois façons différentes :

La première consiste à améliorer les conditions de lecture des déviations du spot lumineux. La stabilité du zéro est alors essentielle et il faut s'assurer des qualités magnétiques du cadre, des qualités élastiques du ruban de suspension et de la parfaite symétrie de l'équipage mobile.

L'amplification des déviations pourrait être assurée par un dispositif purement optique si la définition du système le permettait. C'est en général irréalisable. On peut, par contre, transformer la déviation du spot lumineux en force électromotrice qui est appliquée à un second galvanomètre moins sensible ; cette dernière méthode a été très étudiée et semble avoir été particulièrement heureuse.

F. Zernicke (59), dès 1921, a utilisé un relais thermoélectrique ; Moll et Burger (39, 40), puis A. V. Hill (22) en ont poursuivi le perfectionnement théorique et pratique. Par l'usage d'une cellule photoélectrique (22, 23, 24, 34) on peut atteindre de plus grandes vitesses d'indication (22). Ce procédé offre néanmoins plusieurs inconvénients : L'exactitude de la lecture finale est liée au bon fonctionnement de deux galvanomètres et à la linéarité de la liaison thermo ou photoélectrique. Les fluctuations inévitables dans la brillance de la source lumineuse, l'inégale sensibilité de la surface des cellules photoélectriques doivent être compensées par des dispositifs spéciaux (18, 33).

Le deuxième type de solution consiste à disposer de nouvelles variables dans la construction du galvanomètre ; c'est ainsi que Moll et Burger (40), dès 1925, fixèrent à l'équipage un corps paramagnétique situé dans un champ magnétique contrôlable ; par ce procédé,

il est possible de diminuer le couple de rappel sans augmenter la résistance. Notre « galvanomètre à cristal » a été conçu dans un esprit analogue. L'action amplificatrice est réalisée au sein même du galvanomètre.

La troisième méthode a été récemment développée ; elle utilise aussi une cellule photoélectrique mais son courant, au lieu d'être transmis à un second galvanomètre est, le cas échéant après amplification ou transformation, appliqué au même galvanomètre.

Ce procédé a été utilisé par W. L. Walton (52), en 1925, pour accroître la sensibilité et par A. V. Hill (26) pour réduire la période. Peu après, un collaborateur de Hill, Otto H. Schmitt (46) a exposé la généralité de la méthode et a réalisé des circuits électroniques pour son application. Non seulement la sensibilité peut être considérablement accrue, mais il est possible de faire varier toutes les caractéristiques de l'appareil. Mais là encore, il est nécessaire d'assurer une proportionnalité rigoureuse entre les déviations du spot et le courant débité par la cellule photo-électrique. En outre, le circuit d'amplification électronique peut introduire des perturbations.

Dans le « galvanomètre à cadre couplé » (cf. chap. III) nous avons surmonté ces deux difficultés. Les variations de la cellule photo-électrique et du circuit électronique sont sans influence sur l'exactitude de la lecture.

Les limites de la sensibilité. — Longtemps les galvanomètres eurent des zéros instables à cause d'une construction défectueuse (mauvais rubans de suspension, « magnétisme » des cadres, dissymétrie de l'équipage, etc.) et leur sensibilité fut illusoire.

Lorsque l'on sut réduire ces défauts de stabilité, l'amplification des mouvements du spot montra l'existence inévitable de mouvements irréguliers de part et d'autre de la position d'équilibre.

En 1921, F. Zernicke (59), construisant des équipages de taille très réduite en vue d'une grande sensibilité, constata la présence de « perturbations microsismiques » dans le comportement du spot lumineux.

En 1925, Moll et Burger (40) rencontrèrent le même phénomène avec deux galvanomètres reliés par une thermo-pile.

Un an plus tard, Ising entreprit l'étude détaillée des résultats de Moll et Burger. S'appuyant sur un travail antérieur (47), il montra bientôt qu'il ne s'agissait nullement de microséismes mais bien des fluctuations browniennes du premier galvanomètre.

En 1927, Ornstein, Burger, Taylor et Clarkson (42) confirmèrent expérimentalement les résultats théoriques de Ising.

Ce dernier reprit la question en 1932 et étudia (30) comment la sensibilité des galvanomètres était limitée par le mouvement brownien.

Lorsqu'un équipage mobile est maintenu dans une certaine position par une force de torsion C, il existe des déplacements de part et d'autre de cette position. Leur valeur moyenne est :

$$\overline{\delta\theta} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{C}}\ (^1). \tag{34}$$

D'autre part, pour un galvanomètre à l'amortissement critique, la sensibilité au courant σ_i et la sensibilité à la tension σ_V peuvent s'écrire : $\sigma_i = \sqrt{R_c T_0/\pi C}$, $\sigma_V = \sqrt{T_0/\pi C R_c}$.

En introduisant (34) on obtient les valeurs des courants et des forces électromotrices équivalentes au mouvement brownien :

$$\overline{\delta_i} = \sqrt{2\pi\varepsilon/RT_0}, \qquad \overline{\delta_V} = \sqrt{2\pi\varepsilon R/T_0}. \tag{35, 36}$$

Soit à 18° C, en ampères et en volts :

$$\overline{\delta_i} = 1{,}12.10^{-10}/\sqrt{RT_0}, \qquad \overline{\delta_V} = 1{,}12.10^{-10}\sqrt{R/T_0} \tag{37, 38}$$

Si on admet que les plus petites déviations lues avec certitude sont quatre fois plus grandes, les valeurs minima détectables du courant et de la tension sont :

$$\overline{\delta_{i_{min}}} = 4{,}48.10^{-10}/\sqrt{RT_0}, \qquad \overline{\delta_{V_{min}}} = 4{,}48.10^{-10}\sqrt{R/T_0}. \tag{39, 40}$$

La réalisation artificielle de l'amortissement critique peut permettre (cf. chap. III) de réduire ces valeurs. Néanmoins l'existence d'une telle limite permet de comparer utilement divers galvanomètres (39). Grâce aux possibilités d'amplification dont on dispose, le plus faible courant mesurable n'est pas fonction de la sensibilité du galvanomètre au sens habituel, mais bien de l'importance des fluctuations du spot par rapport à celles du mouvement brownien.

CHAPITRE II

LE GALVANOMÈTRE A CRISTAL

En 1931, M. Dupouy a montré que la sidérose ou carbonate de fer possédait une anisotropie magnétique élevée (15). Un tel cristal, convenablement orienté dans un champ magnétique *uniforme*, est soumis à un couple. Sa valeur, pour des cristaux de quelques milligrammes et des champs magnétiques voisins de 100 œrsteds, est de l'ordre de celle des couples directeurs des galvanomètres sensibles.

(1) — A 18° C, $\varepsilon = 2{,}00.10^{-14}$ erg.

L'utilisation de cet effet magnéto-cristallin nous a permis de réaliser des appareils qui possèdent une haute sensibilité, peuvent être employés dans des conditions très diverses et sont aussi robustes que des appareils dix fois moins sensibles de type classique. Le principe de cette méthode a été exposé récemment (16).

A. — Principe et étude théorique de l'appareil.

Un cristal de sidérose est fixé sur l'axe de l'équipage mobile en un point où l'on peut établir un champ magnétique uniforme d'intensité réglable. L'orientation du cristal par rapport au champ est bien définie. Le couple magnéto-cristallin est nul dans la position de repos. Pour de petites rotations de l'équipage, il prend une valeur proportionnelle à l'angle d'écart et il tend à écarter l'équipage de sa position d'équilibre. Ainsi, le couple magnéto-cristallin se retranche du couple de rappel exercé par le ruban de suspension.

Si C_M et C_S sont les constantes de ces deux couples et si l'amplitude des oscillations reste faible, l'équation du mouvement du galvanomètre s'écrit (cf. formule 8) :

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Phi_0^2}{R}\frac{d\theta}{dt} + (C_S - C_M)\theta = \Phi_0 i_0. \quad (1)$$

Toute variation de C_M entraîne un changement de sensibilité, de période et de résistance critique. Une variation conjuguée de C_M et de la valeur Φ_0 du flux magnétique, au moyen du shunt habituel, permet d'accroître la sensibilité à résistance critique constante ou de réduire la résistance critique sans modifier la sensibilité au courant. En outre, on peut donner au couple directeur des valeurs très inférieures à celle du couple de torsion du ruban. La résistance interne ne change pas.

Couple magnéto-cristallin. — Un cristal uniaxe d'une substance paramagnétique de masse m et dont l'axe principal de symétrie fait un angle θ avec les lignes de force d'un champ magnétique uniforme d'intensité H_M est soumis à un couple de moment :

$$\Gamma_M = \frac{1}{2} m(\chi_1 - \chi_2) H_M^2 \sin 2\theta. \quad (2)$$

χ_1, coefficient d'aimantation suivant l'axe principal est pour la sidérose $104,5 . 10^{-6}$ à 16°7 C.

χ_2, coefficient d'aimantation dans une direction perpendiculaire, est pour le même cristal, $56,6 . 10^{-6}$ à 16°7 C.

Il suffit d'étudier la variation de Γ_M de o à π. Il s'annule pour $\theta = 0$, $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $\theta = \pi$ (fig. 2*a*). $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ représentent une posi-

tion d'équilibre stable car, à leur voisinage, les variations de θ et de Γ_M sont de même signe :

$$d\Gamma_M = \frac{1}{2} m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 d \sin 2\theta \# m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 d\theta.$$

Par contre, $\theta = \frac{\pi}{2}$ correspond à une position d'équilibre instable :

$$d\Gamma_M = \frac{1}{2} m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 \cos \pi \times 2d\theta = - m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 d\theta.$$

Un tel cristal présente donc deux positions d'équilibre stable, lorsque son axe principal est parallèle aux lignes de force du champ magnétique.

Lorsque cet axe est perpendiculaire aux lignes de force du champ, l'équilibre est instable ; pour des rotations assez faibles du cristal autour de cette dernière position, on peut remplacer sin 2θ par 2θ, et le couple magnéto-cristallin, proportionnel à l'angle d'écart, a pour valeur :

$$\Gamma_M = - m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2\theta = - C_M\theta. \quad (3)$$

Avec :

$$C_M = m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2. \quad (4)$$

C'est cette position que nous utilisons dans le galvanomètre.

Couple magnéto-cristallin et couple de torsion. — Suspendons par un fil, de constante de torsion C_S, un cristal de sidérose dans une région où peut être établi un champ magnétique uniforme d'intensité H_M. En l'absence de ce champ, le cristal présente une certaine orientation correspondant à une torsion nulle du fil. Soit θ_0 l'angle aigu formé par la direction OA de l'axe ternaire et la direction OH_M du champ magnétique (fig. 2*b*). Lorsque l'on établit le champ, le cristal tourne d'un angle ρ défini par l'égalité du couple magnéto-cristallin et du couple de torsion du fil ; la nouvelle direction OA' de l'axe ternaire fait avec OH_M l'angle $(\theta_0 - \rho)$ si bien que cette égalité s'écrit d'après (2) :

$$\frac{1}{2} m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 \sin 2(\theta_0 - \rho) = C_S\rho. \quad (5)$$

ρ pourra être déterminé, par exemple, en construisant la sinusoïde (S) et la droite (Δ) d'équations respectives :

$$\begin{cases} y = \sin 2(\theta_0 - \rho) \\ y = \dfrac{2C_S}{m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2}\rho \end{cases} \quad (6)$$

et en relevant l'abscisse du point d'intersection (fig. 2*b*).

Le cas particulier de $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ est celui qui nous intéresse ici : avant l'établissement du champ magnétique, la direction de l'axe ternaire du cristal est normale à celle du champ (fig. 2*c*) ; il s'agit de la position d'équilibre instable envisagée au paragraphe précédent. La droite (Δ) et la sinusoïde (S) correspondantes passent par l'origine O ; lorsque l'on établit le champ, il n'y a rotation du cristal que si la

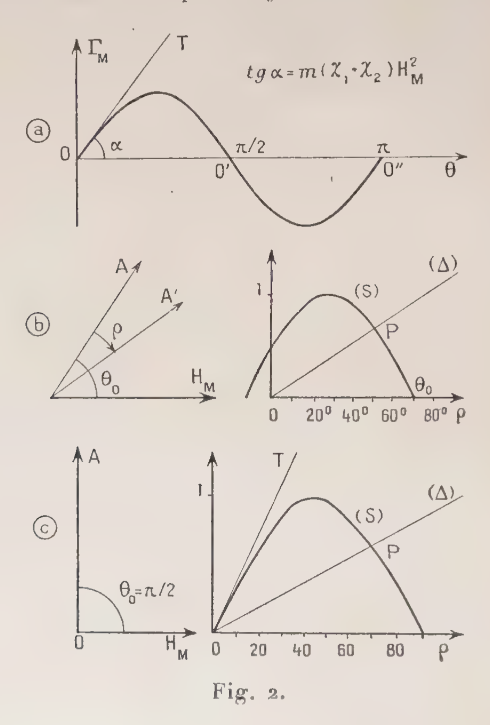


Fig. 2.

droite (Δ) a une pente inférieure à celle de la tangente inflexionnelle OT à (S) ; cette condition s'exprime par l'inégalité :

$$2C_s/m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2 \leqslant 2. \qquad (7)$$

Si, pour un cristal et un fil de suspension donnés, H_M n'atteint pas une valeur suffisante pour satisfaire la relation (7), aucune rotation ne se produira. On a alors :

$$C_s \geqslant m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2.$$

Et si l'on écarte le cristal de cette position d'un angle θ assez petit pour que l'on puisse assimiler $\sin . 2\theta$ avec 2θ, le couple de rappel dû au fil de suspension est supérieur au couple magnéto-cristallin

tendant à l'écarter de la position d'équilibre. Le couple résultant $C\theta$ est égal à leur différence, soit :

$$C\theta = [C_s - m(\chi_1 - \chi_2)H_M^2]\theta = (C_s - C_M)\theta. \qquad (8)$$

On dispose ainsi d'un couple de rappel proportionnel à l'angle d'écart et susceptible de prendre des valeurs aussi faibles que l'on désire. Il suffit de faire varier l'intensité du champ magnétique H_M. Ce couple, appliqué à l'équipage mobile d'un galvanomètre, conduit à l'équation du mouvement (1). *La position de repos, tout comme dans un appareil ordinaire, correspond à une torsion nulle du ruban de suspension.*

Le champ H_M au milieu duquel se meut le cristal doit être indépendant du champ principal du galvanomètre pour que l'on puisse régler l'orientation du cristal et réaliser indépendamment des variations du champ H_M et du flux à travers le cadre.

Pour des valeurs croissantes de H_M, le couple directeur résultant prend des valeurs de plus en plus faibles et s'annule pour :

$$H_{M\lambda} = \sqrt{C_s/m(\chi_1 - \chi_2)}.$$

En fait le zéro de l'appareil n'est plus défini lorsque H_M, sans atteindre la valeur limite H_M, en est suffisamment voisin pour que les couples « parasites » jouent un rôle notable. Il en résulte une limite de l'augmentation de la sensibilité par l'action du couple magnéto-cristallin. Néanmoins, les appareils construits ont montré qu'il était possible de réduire le couple directeur à une valeur égale à 1/10 de celle du couple de torsion du ruban sans nuire à la stabilité du zéro.

Sensibilité, période et résistance critique réglables. — Les variations simultanées du couple directeur $C\theta$ et du champ magnétique principal H offrent deux possibilités :

a) L'accroissement de la sensibilité sans changement de la résistance critique, c'est-à-dire sans modification du circuit de mesure. Les variations de la constante C du couple de rappel et de l'intensité H du champ magnétique doivent être liées par la relation :

$$\Phi_0^2/\sqrt{C} = 2R_c\sqrt{I}. \qquad (9)$$

La valeur de la sensibilité est alors définie par celle du couple directeur :

$$\begin{cases} \sigma_i = \Phi_0/C = \sqrt{2R_c\sqrt{I}} \times C^{-\frac{3}{4}} & (10) \\ \sigma_V = \Phi_0/CR_c = \sqrt{2\sqrt{I}/R_c} \times C^{-\frac{3}{4}} & (11) \end{cases}$$

Si on divise le couple par dix, la sensibilité au courant et la sensibilité à la tension sont multipliées par 5,6.

b) La diminution de la résistance critique sans changement de la sensibilité au courant. On a les relations :

$$\begin{cases} R_c = \Phi_0^2/2\sqrt{IC} = (\sigma_i^2/2\sqrt{I}) \times C^{\frac{3}{2}} & (12) \\ \sigma_V = \Phi_0/CR_c = (2\sqrt{I}/\sigma_i) \times C^{-\frac{3}{2}} & (13) \end{cases}$$

Si le shunt permet une assez large variation du champ magnétique, une réduction par un coefficient dix du couple de rappel entraîne une multiplication par 14,1 de la sensibilité à la tension.

Dans les deux cas envisagés, la sensibilité aux watts conserve la même expression :

$$\sigma_W = \sigma_i \times \sigma_V = \Phi_0^2/C^2R_c = 2\sqrt{I} \times C^{-\frac{3}{2}}. \quad (14)$$

A l'amortissement critique, la puissance nécessaire pour obtenir une déviation donnée est indépendante de l'intensité du champ magnétique.

B. — Réalisation du galvanomètre.

Calcul de l'appareil. — Pour construire un galvanomètre de caractéristiques données, il est important de déterminer un certain nombre de facteurs :

— La constante de torsion du ruban de suspension . . . C
— L'intensité du champ magnétique . . . . H

— Les caractéristiques du cadre :

Nature du métal : densité. . . . . δ
résistivité . . . . ρ
Diamètre du fil. . . . . d
Longueur du fil. l
Largeur du cadre . . . . a
Rapport des longueurs du grand et du petit côté . . . K

Nous avons montré l'intérêt d'une valeur voisine de 4 pour la constante K.

D'autre part, le métal idéal pour la construction du cadre est un métal léger et bon conducteur : l'aluminium semble être le métal de choix ; malheureusement, l'impossibilité d'effectuer de bonnes soudures avec ce métal en interdit l'emploi [1]. L'argent et le cuivre sont

[1] L'usage d'un fil « Wollaston » cuivre-aluminium fournit cependant une solution (cf. chap. III).

à peu près équivalents : nous avons choisi le cuivre sacrifiant une plus faible résistance à une plus faible inertie.

On ne dispose plus dès lors que de cinq facteurs : C, H, d, l et a.

Ils sont liés par les relations exprimant les qualités exigées de l'instrument : la période T_0, la résistance du cadre R_G, la résistance critique R_c et la sensibilité (par exemple la sensibilité à la tension σ_V).

Calcul de C. — Les expressions $T_0 = 2\pi\sqrt{I/C}$, $\sigma_V = T_0/\pi\Phi_0$ et $R_c = \Phi_0^2/2\sqrt{IC}$ de la période, de la sensibilité à la tension et de la résistance critique permettent d'écrire :

$$C = T_0/\pi R_c \sigma_V^2. \tag{15}$$

Calcul de H. — Nous avons établi (chap. Ier, formule 17) la relation :

$$T_0 H^2 \frac{1}{4\pi A} = R_c/R_G. \tag{17}$$

Soit :

$$H^2 = 4\pi A \times R_c/R_G T_0. \tag{18}$$

Avec un cadre en cuivre et $K = 4$, on a :

$$H^2 = 2{,}45 \cdot 10^5 R_c/R_G T_0. \tag{19}$$

Pour une valeur donnée du rapport R_c/R_G, *le champ magnétique est seulement fonction de la période* T_0 *de l'instrument.*

Calcul du cadre. — Une des trois variables d, l, a peut être choisie arbitrairement. On a :

$$\Phi_0 = T_0/\pi\sigma_V. \tag{20}$$

Associée à (18) cette formule permet d'obtenir la surface S du cadre :

$$S = \frac{\Phi_0}{C} = \sqrt{\frac{1}{4\pi^3 A}} \sqrt{\frac{R_G}{R_c} \frac{T_0^3}{\sigma_V^2}}. \tag{21}$$

On peut également écrire :

$$S = \frac{l}{2a(K+1)} Ka^2 = \frac{K}{2(K+1)} al.$$

L'égalité de ces deux valeurs de S permet d'écrire :

$$al = \sqrt{\frac{3(K+1)}{\pi^3 \rho\delta(3K+1)}} \sqrt{\frac{R_G}{R_c} \frac{T_0^3}{\sigma_V^2}}. \tag{22}$$

D'autre part, la valeur imposée à la résistance R_G du cadre donne la relation :

$$l/d^2 = (\pi/4\rho) R_G. \tag{23}$$

Pour un cadre en cuivre et pour $K = 4$ on obtient les valeurs numériques :

$$\begin{cases} al = 1{,}6.10^{-3}\sqrt{\dfrac{R_c}{R_G} \times \dfrac{T_0^3}{\sigma_V^2}} & (24) \\ l/d^2 = 4{,}9.10^{-4}R_G & (25) \end{cases}$$

Les égalités (24) et (25) permettent de calculer deux facteurs lorsque l'on se fixe le troisième.

Remarque : Dans le but, par exemple, d'avoir un meilleur miroir, on peut n'attribuer au moment d'inertie I_c du cadre qu'une fraction $\frac{1}{n}$ du moment d'inertie I de l'équipage [1]; dans ces conditions les formules (19) et (24) deviennent :

$$\begin{cases} H^2 = 2{,}45.10^5 \dfrac{R_c}{R_G}\dfrac{n}{T_0} & (26) \\ al = 1{,}6.10^{-3}\sqrt{\dfrac{R_G}{nR_c}\dfrac{T_0^3}{\sigma_V^2}} & (27) \end{cases}$$

alors que les formules (15) et (25) restent inchangées.

Le cristal. — Le couple magnéto-cristallin doit avoir une valeur maxima qui permette d'annuler le couple directeur. Si C est la constante de torsion du ruban, on doit avoir la relation :

$$C = m(\chi_1 - \chi_2)H^2_{M\lambda}. \qquad (28)$$

Soit numériquement :

$$C = m \times 47{,}9.10^{-6}H^2_{M\lambda}. \qquad (29)$$

La valeur $H_{M\lambda}$ doit être suffisamment élevée par rapport à l'intensité du champ magnétique parasite créé au niveau du cristal par l'aimant principal [2]. Le cristal doit posséder un moment d'inertie négligeable par rapport à celui de l'équipage, mais il doit avoir des dimensions suffisantes pour permettre sa mise en place et son orientation. Ces conditions permettent de déterminer les valeurs optima de la masse m du cristal et de l'intensité H_M du champ magnétique.

(1) M. Michel (38) a établi une formule simple de la sensibilité aux volts qui tient compte à la fois de la résistance propre du cadre et du moment d'inertie du miroir.

(2) Une plaque de fer doux placée entre les deux aimants réduit ce champ de fuite. Son intensité est cependant voisine de 2 pour cent de celle du champ magnétique au niveau du cadre.

Deux galvanomètres à cristal ont été calculés suivant cette méthode. Ils présentent, pour une valeur nulle du couple magnéto-cristallin, les caractéristiques suivantes :

		Galvanomètre I	Galvanomètre II
Période	T_0	1,7 sec.	5 sec.
Résistance du cadre .	R_G	7,5 ohms	7,5 ohms
Résistance critique .	R_c	50 ohms	100 ohms
Sensibilité aux volts .	σ_V	$1,66.10^{-5}$ radian/u. e. m. ($=30.10^{-8}$ V/mm./1 m.)	5.10^{-5} radian/u. e. m. ($=10.10^{-8}$ V/mm./1 m.)

Ces appareils ont été réalisés avec du fil de cuivre de diamètre $d=0{,}005$ cm. En adoptant la valeur 2 pour le rapport $n=I/I_C$, le calcul conduit aux valeurs suivantes :

		Galvanomètre I	Galvanomètre II
Constante de torsion .	C	36.10^{-3} dyne-cm./radian	$6{,}5.10^{-3}$ dyne-cm./radian
Champ magnétique .	H	975 œrsteds	850 œrsteds
Largeur du cadre . .	a	0 6 cm.	0,7 cm.
Longueur du fil . .	l	92.5 cm.	92.5 cm.
Masse du cristal . .	m	29 mg.	5,2 mg.

Description de l'appareil. — Le TUBE qui entoure l'équipage a été conçu pour assurer une construction aisée et un centrage excellent du systeme mobile. Il se compose de trois parties (cf. fig. 3). La partie médiane 23 porte les pièces polaires 17 et 22 ainsi que le noyau de fer doux chromé 18. Elle est limitée en avant par une plaque rectangulaire de verre. Les parties supérieure et inférieure 13 et 25, vissées dans l'axe de la précédente, sont largement ouvertes sur la majeure partie de leurs faces postérieure et antérieure ; on peut ainsi souder aisément les rubans et les examiner par la suite sur toute leur longueur, même sur un galvanomètre en fonctionnement : il suffit de retirer les deux manchons métalliques protecteurs 14 et 26.

Au sommet du tube, le ruban de suspension est soudé à l'extrémité de la tige filetée 11. La vis 6 permet d'imprimer à l'équipage les rotations nécessaires pour amener le spot au point désiré de l'échelle. Une deuxième vis moletée 5 détermine des mouvements de translation de la tige centrale ; elle permet de régler la position du cadre par rapport à l'entrefer et de détendre le ruban supérieur pour le montage ou le transport.

A la partie inférieure du tube, la tige conductrice centrale 27 est isolée par la pièce d'ivoire 28.

De part et d'autre de l'entrefer deux diaphragmes circulaires 16

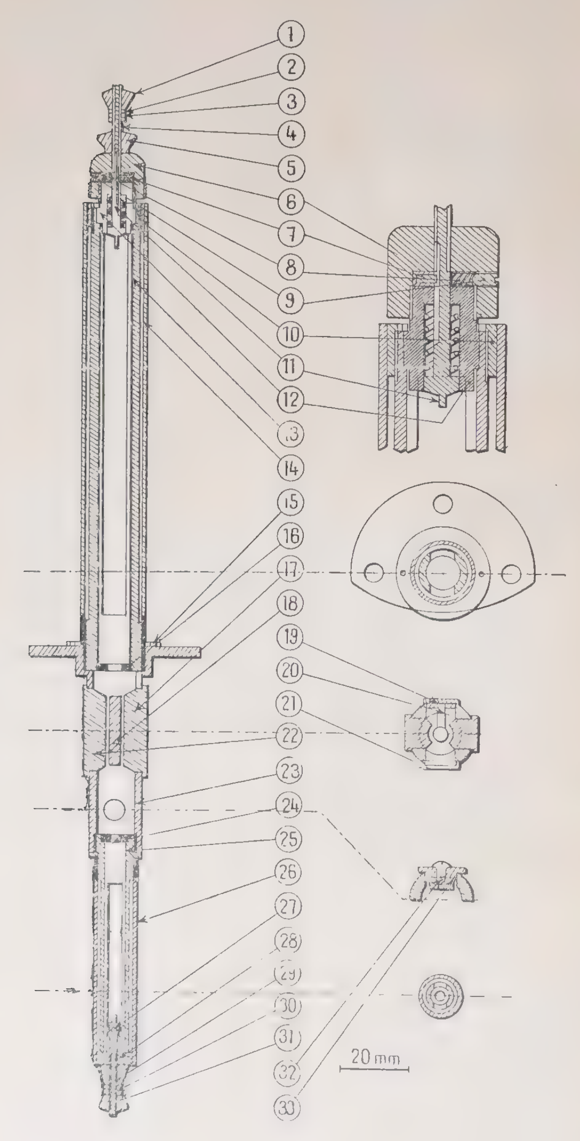


Fig. 3.

et 24 limitent, en cas de transport ou d'accident, les mouvements latéraux de l'équipage.

Une pièce circulaire 33, fixée à la partie postérieure de la portion médiane, fait saillie à l'intérieur du tube au niveau du miroir : elle empêche les rotations excessives du cadre et sert de support au miroir quand le tube est horizontal, ce qui complète l'action des diaphragmes.

Les aimants. — L'aimant principal est un aimant en C au cobalt (40 pour cent). Les pièces polaires sont limitées par une surface cylindrique de 22 mm. de longueur. Une vis moletée permet de déplacer un shunt magnétique. Avec un noyau de fer doux de 3 mm. de diamètre, le champ peut varier de 600 à 2 000 œrsteds.

Le champ magnétique agissant sur le cristal est créé par un petit aimant en U, auquel on peut imprimer des déplacements angulaires et longitudinaux. Les déplacements angulaires permettent de régler l'orientation relative du cristal et du champ. Les déplacements longitudinaux de l'aimant, associés à ceux d'un shunt magnétique, modifient l'intensité du champ. Sa valeur minima est inférieure à 10 œrsteds et sa valeur maxima voisine de 300 œrsteds.

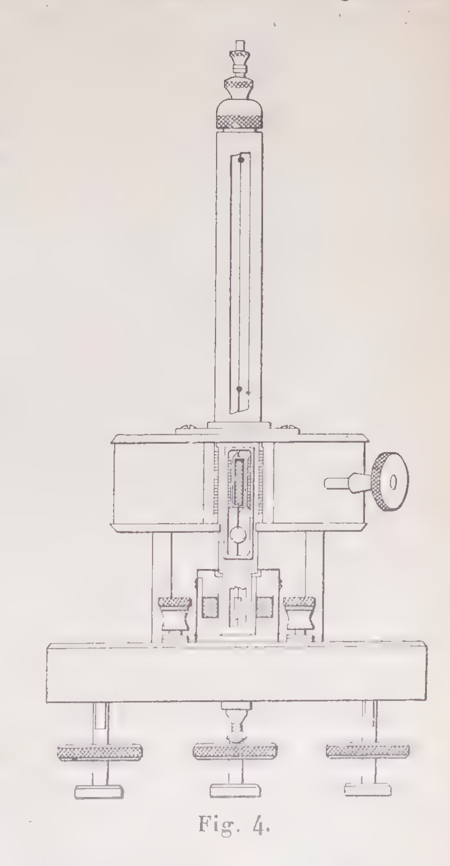


Fig. 4.

L'équipage mobile. — On peut se rendre compte sur la figure 4 de la position du miroir et de celle du cristal.

Le ruban de suspension est en bronze phosphoreux tandis que le ruban inférieur, en or et non tendu, introduit un couple inférieur à 2 pour cent de celui du ruban supérieur. Un dispositif constitué essentiellement par deux lames de rasoir accolées nous a permis de découper dans des feuilles d'or des rubans de 0,1 mm. de largeur. La feuille d'or, placée entre deux peaux ou deux papiers uti-

lisés par les batteurs d'or, est appliquée sur une surface plane ou mieux une surface cylindrique montée sur l'axe d'un tour. Pour des feuilles d'épaisseur $e \geqslant 0{,}4\ \mu$ l'opération est aisée. Pour des épaisseurs inférieures les difficultés apparaissent. Le tranchant des lames de rasoir n'est pas parfaitement rectiligne ; il présente, comme l'a montré M. G. Dupouy à l'aide du microscope électronique, des ondulations de l'ordre de 0,2 μ qui peuvent produire des discontinuités dans la coupe. Mais la difficulté la plus importante provient de l'adhérence du ruban d'or aux rubans de peau ou de papier entre lesquels il est placé. Il en est aisément séparé par immersion dans l'eau ; mais il est impossible de le retirer du liquide à cause de la tension superficielle élevée. On peut abaisser cette tension en remplaçant l'eau pure par des solutions d'alcool, d'éther, d'oléate de soude, etc. Nous avons obtenu de bons résultats en superposant de l'éther ou de l'acétate d'amyle à de l'eau pure : le ruban d'or se dépose à la surface de séparation des deux liquides, les rubans de papier se détachent facilement ; on laisse alors s'écouler le liquide ; quand la couche aqueuse s'épuise, le ruban d'or se dépose sur une surface métallique polie, dégraissée et légèrement décapée, disposée au fond du récipient. Il passe alors sans dommage dans le liquide supérieur puis dans l'air en raison des faibles tensions interfaciale (10,9 dynes/cm. entre l'eau et l'éther) et superficielle (18,0 dynes/cm. pour l'éther). Après évaporation complète du liquide, on enlève aisément le ruban de la surface métallique.

Nous avons pu obtenir par ce procédé des rubans de section $0{,}08\ \mu \times 100\ \mu$. Il serait inutile d'avoir des sections plus faibles : les rubans précédents possèdent déjà une résistance élevée (100 à 150 ohms/cm.). Pour notre premier type d'appareil, nous avons utilisé des rubans de section $0{,}4\ \mu \times 100\ \mu$ et pour le second $0{,}08\ \mu \times 1\,000\ \mu$.

Le cadre de $0{,}5 \times 2$ cm., axé sur une tige de cuivre de 0,4 mm. de diamètre, est constitué par vingt spires de fil de cuivre de 0,05 mm. de diamètre. Les précautions usuelles pour réduire le magnétisme du cadre (nettoyage du fil avec divers solvants, nettoyage identique de toute pièce en contact avec lui, usage de gomme laque et de soudure rigoureusement diamagnétique, le cas échéant recuit du fil [1], etc.) ont été prises scrupuleusement.

[1] Dix cadres bobinés avec du fil de cuivre recuit pendant une heure en atmosphère d'hydrogène (soit au four à 600°, soit par passage d'un courant de 1,6 ampère) présentaient dans un champ magnétique uniforme un couple « parasite » moyen voisin de 5.10^{-4} C. G. S., tandis que pour dix cadres identiques construits avec le même fil non traité, ce couple était de $1{,}2.10^{-3}$ C. G. S.

M. le Professeur J. J. Trillat et M. F. Fournier, grâce à d'ingénieuses

En outre, parallèlement à l'usage d'un champ magnétique aussi radial que possible, nous avons procédé à la désaimantation de l'équipage par un champ magnétique alternatif d'intensité décroissante. La période de l'instrument après ce traitement est toujours sensiblement augmentée.

Nous avons pu réduire les défauts magnétiques de cadres particulièrement souillés par l'application de petits fragments convenablement orientés de fil « silmanal » aimanté transversalement ; pour cette matière magnétique qui contient 86 pour cent d'argent, le champ coercitif est de l'ordre de 6 000 œrsteds. Mais ce procédé n'est pas utilisable sur les cadres très peu souillés dont nous nous sommes servis.

Le miroir, situé au-dessous du cadre, a 6 mm. de diamètre et 0,3 mm. d'épaisseur. C'est une lame de verre plane sur laquelle nous avons déposé une mince couche de platine par pulvérisation cathodique à l'aide de l'appareil réalisé au laboratoire par M. R. Saporte (45).

Quant au cristal, il est fixé sur l'axe de l'équipage avec un peu de bakélite diamagnétique. Un essai préliminaire dans un champ magnétique quelconque permet l'orientation du cristal à quelques degrés près. L'orientation précise nécessaire est réalisée ultérieurement par rotation du petit aimant.

Fonctionnement. Réglage. — En agissant sur deux vis moletées on donne au petit aimant sa position postérieure limite et au shunt sa position antérieure limite : le couple magnéto-cristallin a une valeur nulle. On règle les vis calantes du socle de manière à ce que l'équipage oscille librement et on met le spot exactement au zéro. L'appareil possède sa sensibilité minima.

Si on déplace alors le petit aimant vers l'avant, le couple magnéto-cristallin apparaît. Le spot change de position par suite de l'orientation imparfaite du cristal et on le ramène au zéro par une légère rotation de l'aimant. Avec une échelle graduée à 1 m., une lecture du zéro à 1 mm. près assure une orientation correcte à 5.10^{-4} radian près. Lorsque le tube du galvanomètre est en entier entre les branches de l'aimant on peut encore accroître le champ magnétique en déplaçant le shunt vers l'arrière.

techniques de micrographie (20), ont pu réaliser les diagrammes de rayons X de ces fils et ils ont mis en évidence la taille beaucoup plus grande des cristaux après recuit. Ces résultats sont un argument en faveur du rôle joué par les couples magnéto-cristallins.

Nous désirons remercier MM. J. J. Trillat et M. F. Fournier pour leur précieuse collaboration.

Le couple magnéto-cristallin est proportionnel au carré de l'intensité du champ magnétique et de faibles variations du champ suffisent à obtenir des gains importants de sensibilité au voisinage de la valeur limite H_{M_λ} pour laquelle la sensibilité devient théoriquement infinie. Si on désire multiplier la sensibilité au courant par un coefficient supérieur à 4 ou 5, il est nécessaire d'augmenter le champ magnétique avec précaution.

Résultats. — Les tableaux I et II représentent les résultats obtenus respectivement avec les deux types d'appareils à cristal que nous avons réalisés. Le premier est équipé avec un ruban de bronze phosphoreux de constante de torsion 0,25 dyne-cm./radian par centimètre, un cristal de 30 mg. et un ruban d'or de section 0,4 $\mu \times 100\ \mu$. Sa résistance interne est de 35 ohms. Lè second comporte un ruban de bronze phosphoreux de 0,025 dyne-cm./radian, un cristal de 5 mg. et un ruban d'or de section 0,08 $\mu \times 1\ 000\ \mu$. Sa résistance interne est de 100 ohms.

Tableau I

Résistance critique (ohms)	Action du cristal	Période (sec)	Sensibilité	
			10^{-10} A par mm. à 1 m.	10^{-8} V par mm. à 1 m.
50	nulle	1,7	60	30
	maxima	6,0	10	5
100	nulle	1,75	40	40
	maxima	5,5	8	8
250	nulle	1,8	25	60
	maxima	5,0	7	18

TABLEAU II

Résistance critique (ohms)	Action du cristal	Période (sec)	Sensibilité	
			10^{-10} A par mm. à 1 m.	10^{-8} V par mm. à 1 m.
100	nulle	5,0	11,2	11
	maxima	12,0	3,0	3
200	nulle	4,6	9,4	19
	maxima	8,0	3,7	7
300	nulle	4,0	8,2	30
	maxima	6,5	4,0	14

Ces résultats montrent que la sensibilité peut être maintenue constante quand la résistance critique passe de 50 à 250 ohms pour le premier galvanomètre, de 100 à 300 pour le second.

Pour une résistance critique égale respectivement à 50 et 100 ohms, la sensibilité du premier peut être multipliée par 6, celle du second par 3,7.

La période du premier appareil varie de 1,7 à 6,0 secondes, celle du second de 4,0 à 12,0 secondes.

Le galvanomètre à cristal peut ainsi s'adapter au circuit de mesure tandis que, pour un appareil de type classique, c'est le circuit qu'il faut adapter au galvanomètre dont on dispose.

Les sensibilités maxima atteintes, 5.10^{-8} V/mm. à 1 m. et 3.10^{-8} V/mm. à 1 m., égalent celles des meilleurs galvanomètres actuels ; mais elles sont obtenues avec des galvanomètres aussi robustes que des appareils dix fois moins sensibles.

Cette haute sensibilité est essentiellement due à la possibilité d'obtenir des valeurs très faibles du couple directeur de l'équipage mobile sans augmenter la résistance interne de l'appareil. L'action du cristal sur le premier galvanomètre a permis de diviser le couple de rappel par $(6,0/1,7)^2 = 12,5$ et, sur le second, par $(12,0/5,0)^2 = 5,8$; comme les constantes de torsion des rubans sont respectivement

(p. 23) 36,0 et 6,5.10⁻³ dyne-cm./radian, les couples directeurs minima correspondant sont 2,9 et 1,1.10⁻³ dyne-cm./radian.

Malheureusement si l'on associe à des couples directeurs aussi faibles des champs magnétiques intenses, la résistance critique est trop élevée.

C'est pour remédier à cette incompatibilité et réaliser des appareils encore plus sensibles que nous avons été conduit à développer une méthode qui permet de réduire à volonté l'amortissement électromagnétique des galvanomètres. Elle fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

GALVANOMÈTRE A CADRE COUPLÉ

A. — Étude théorique.

Sensibilité et mouvement. — Dans un galvanomètre, les facteurs qui déterminent la sensibilité déterminent aussi les conditions d'oscillation de l'équipage mobile. La sensibilité d'un appareil est étroitement liée à la fréquence et au régime d'amortissement de ces oscillations.

Ainsi un couple directeur faible et un flux magnétique important, caractéristiques d'un galvanomètre sensible au courant, déterminent une période et une résistance critique élevées. Un tel appareil est impropre à l'enregistrement de phénomènes rapides et sa sensibilité à la tension est médiocre.

Le « cadre couplé » est un dispositif simple, adaptable à tout galvanomètre, qui supprime cette dépendance de la sensibilité à l'égard des caractéristiques de l'oscillation. Il permet de réduire la résistance critique et, le cas échéant, la période à la valeur désirée sans modifier ni le couple directeur, ni le flux magnétique ; c'est-à-dire en conservant la sensibilité maxima de l'appareil.

Principe. — L'égalité des couples moteurs et résistants conduit à l'équation usuelle du mouvement de l'équipage :

$$\mathrm{I}\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Phi_0^2}{\mathrm{R}}\frac{d\theta}{dt} + \mathrm{C}\theta = \Phi_0 i_0. \qquad (1)$$

On peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{\mathrm{RI}}{\Phi_0}\frac{d^2\theta}{dt^2} + \Phi_0\frac{d\theta}{dt} + \frac{\mathrm{CR}}{\Phi_0}\theta = \mathrm{R}i_0. \qquad (2)$$

Les trois termes du premier membre sont homogènes à une différence de potentiel.

Supposons que des constantes réglables, positives ou négatives, α, β et γ puissent être ajoutées respectivement aux coefficients constants des termes en $d^2\theta/dt^2$, $d\theta/dt$ et θ ; ceci revient à appliquer aux bornes de l'appareil des forces électromotrices respectivement proportionnelles à $d^2\theta/dt^2$, $d\theta/dt$ et θ. L'équation (2) devient dans ces conditions :

$$\left(\frac{RI}{\Phi_0} + \alpha\right)\frac{d^2\theta}{dt^2} + (\Phi_0 + \beta)\frac{d\theta}{dt} + \left(\frac{CR}{\Phi_0} + \gamma\right)\theta = Ri_0. \qquad (3)$$

α, β et γ permettent de régler indépendamment la période, la résistance critique et la sensibilité.

Une méthode consiste à placer près du galvanomètre une cellule photoélectrique *fixe*, éclairée par une source auxiliaire dont le faisceau lumineux frappe la cellule après réflexion sur le miroir du galvanomètre. Une partie de la force electro-motrice de cette cellule est appliquée directement au galvanomètre fournissant le facteur $\gamma\theta$; une autre partie, amplifiée et différenciée, fournit le facteur $\beta\,\frac{d\theta}{at}$ et une fraction de cette dernière, à nouveau amplifiée et différenciée, conduit au facteur $\gamma\,\frac{a^2\theta}{dt^2}$ (46). Malheureusement, la linéarité de la liaison photoélectrique et des amplifications et surtout l'interposition de tout un dispositif électronique dans le circuit même du galvanomètre est un obstacle à cette méthode qui devient difficilement utilisable dans le domaine des très grandes sensibilités.

Le système du cadre couplé apporte une solution générale nouvelle :

L'image du spot lumineux se forme exactement au centre d'une cellule photo-électrique double, *mobile* sur deux rails parallèles à la réglette graduée. Tout déplacement du spot détermine une inégalité des deux courants photo-électriques. Ce déséquilibre déclenche le fonctionnement d'un petit moteur qui imprime à la cellule un déplacement identique à celui du spot. Les rotations de l'arbre de ce moteur sont proportionnelles à celles du cadre du galvanomètre.

Un tel dispositif est analogue à celui utilisé dans certains enregistreurs pour galvanomètres (43).

L'arbre du moteur détermine, par l'intermédiaire d'un système démultiplicateur, la rotation d'un cadre mobile dans l'entrefer d'un aimant permanent. La démultiplication est réglée de telle sorte que le cadre tourne du même angle que l'équipage du galvanomètre.

Ce *cadre couplé* porte deux enroulements B_1 et B_2. L'enroulement B_1, de résistance très faible par rapport à la résistance interne

du galvanomètre, est en série avec cette dernière. La force électromotrice née de sa rotation est de la forme $\beta \frac{d\theta}{dt}$. Le shunt magnétique dont est muni l'aimant permet de faire varier le coefficient β ; le sens des connections détermine son signe. On peut ainsi régler l'amortissement de façon indépendante de la sensibilité.

L'enroulement B_2 fournit une force électromotrice :

$$V = \Phi_{02} \frac{d\theta}{dt}.$$

Cet enroulement, de résistance R_2, est en série avec un condensateur de capacité C, et l'ensemble est placé en dérivation aux bornes du galvanomètre. La résistance R_2 est telle que la constante de temps $R_2 \times C$ est très petite par rapport à la période T_0 du galvanomètre. La décharge du condensateur est suffisamment rapide pour que l'on admette que la différence de potentiel aux bornes du condensateur est égale à la force électromotrice V qui prend naissance dans l'enroulement B_2. La charge Q de ce condensateur a donc pour expression :

$$Q = \Phi_{02} C \frac{d\theta}{dt}. \qquad (4)$$

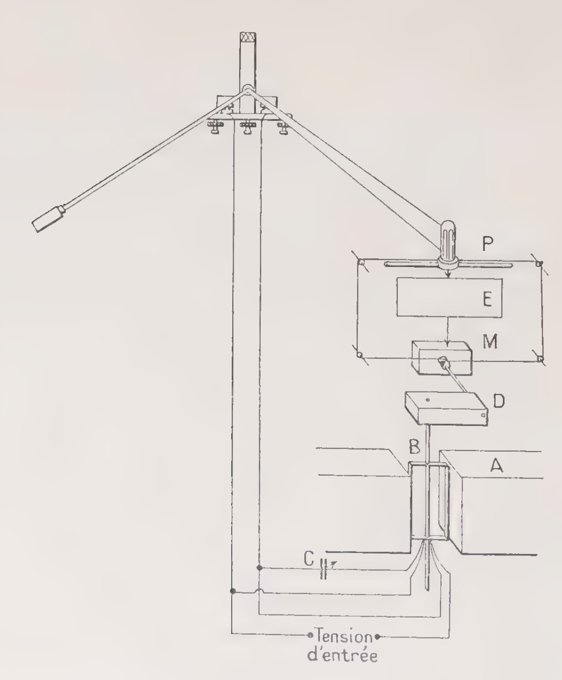


Fig. 5.

Et le courant dans le circuit du condensateur est :

$$I = \frac{dQ}{dt} = \Phi_{O_2} C \frac{d^2\theta}{dt^2}. \qquad (5)$$

La chute de tension qui en résulte aux bornes du galvanomètre est de la forme $\alpha \frac{d^2\theta}{dt^2}$. L'emploi d'un condensateur variable permet de modifier le coefficient α, c'est-à-dire la période de l'instrument.

Enfin, un simple potentiomètre entraîné par l'arbre du moteur peut fournir une force électromotrice proportionnelle à l'angle d'écart θ de l'équipage. Mais il y a avantage à utiliser dans ce but un couple magnéto-cristallin.

La figure 5 est un schéma de l'ensemble du dispositif.

En résumé, par la seule introduction dans le circuit d'un cadre bobiné et d'un condensateur, on peut régler l'amortissement et la période d'un galvanomètre sans modifier sa sensibilité.

La cellule photo-électrique et les dispositifs électroniques sont complètement en dehors du circuit du galvanomètre et ne sont susceptibles en aucune façon d'en troubler le fonctionnement.

B. — Etude descriptive.

Le galvanomètre et le circuit de mesure. — Nous avons associé le cadre couplé à un galvanomètre à cristal : grâce à ce dernier on dispose du coefficient variable γ de l'équation (3) tandis que le cadre couplé fournit les coefficients α et β. La réduction de l'amortissement électromagnétique peut augmenter beaucoup la sensibilité du galvanomètre.

L'équipage du galvanomètre construit dans ce but diffère quelque peu de ceux décrits dans le chapitre II.

Le cadre a été bobiné à partir de fil « Wollaston » à noyau d'aluminium dont la périphérie de cuivre a été dissoute dans l'acide nitrique, sauf aux extrémités pour permettre d'effectuer de bonnes soudures.

Un tel cadre présente des défauts magnétiques très atténués : nous avons dressé sur la figure 6 les courbes $\sigma_i = f(H)$ obtenues avec trois équipages mobiles montés successivement dans le même tube. Ils ne diffèrent que par la nature du fil utilisé pour construire le cadre. On peut voir que le cadre d'aluminium se rapproche davantage du cadre théorique amagnétique que le cadre de cuivre, pourtant sélectionné parmi une dizaine de cadres semblables, construits avec les plus grandes précautions à l'égard des souillures. On peut noter également l'effet favorable de la désaimantation du fil.

La légèreté de ce cadre en aluminium conduit à une période relati-

vement peu élevée (3 sec.) et autorise l'emploi de rubans de suspension à charge de rupture faible. Le ruban supérieur est en or pur ; il présente une constante de torsion de $6 \cdot 10^{-3}$ C. G. S. pour une résistance de 9 ohms. Le ruban inférieur, également en or pur, est enroulé en hélice ; le couple qu'il introduit est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ C. G. S. La résistance totale du galvanomètre est de 26 ohms.

Le cristal de sidérose est simplement fixé à l'axe de l'équipage par une goutte de bakélite dont on a vérifié le diamagnétisme. Un passage de quelques heures à l'étuve suffit à rendre parfaitement solide ce mode de fixation.

Le « cadre couplé » se meut entre deux pivots dans l'entrefer d'un petit aimant en Alnico 5, où règne un champ magnétique pouvant

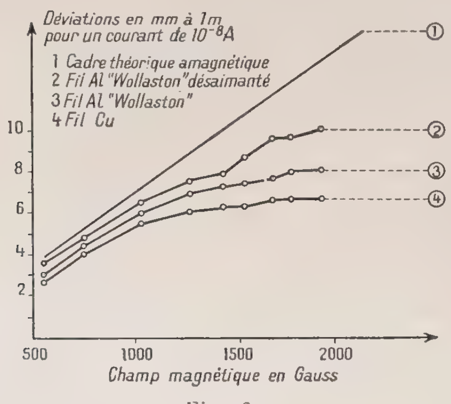


Fig. 6.

varier de 500 à 1 000 gauss par l'action d'un shunt magnétique. Ce cadre comprend, on l'a vu, deux bobinages : l'un, B_1 est formé de 35 spires 10 × 15 mm. de fil de cuivre de 0,1 mm. de diamètre ; la force électro-motrice qui y prend naissance sert à régler l'amortissement électromagnétique ; sa résistance électrique est de 6 ohms. Il est en série avec le galvanomètre et est de ce fait traversé par le courant à mesurer ; mais les forces électromagnétiques mises en jeu par ce dernier sont beaucoup trop faibles pour le mouvoir. Le sens des rotations, synchrones de celles du cadre du galvanomètre, qui lui sont imposées par l'intermédiaire des dispositifs électroniques et mécaniques, est indépendant de celui des rotations qu'il subirait si le courant à mesurer, qui le traverse, était suffisamment intense pour manifester son action.

L'autre bobinage B_2 est formé de 1 100 spires 12 × 17 mm. de fil de cuivre de 0,05 mm. de diamètre et a une résistance R_2 de 500 ohms.

Cet enroulement B_2 a pour but de réduire la période si cela s'avère utile. Il est en série avec un condensateur de capacité C variable de 10 à 50 microfarads. La constante de temps $R_2 \times C$ varie ainsi de 0,005 seconde à 0,025 seconde et reste très inférieure au centième de la période T_0.

Le circuit électronique. — La tension d'anode de la cellule photoélectrique double P (fig. 7) ainsi que la tension de grille des thyratrons L_1 et L_2 sont fournies par la lampe redresseuse

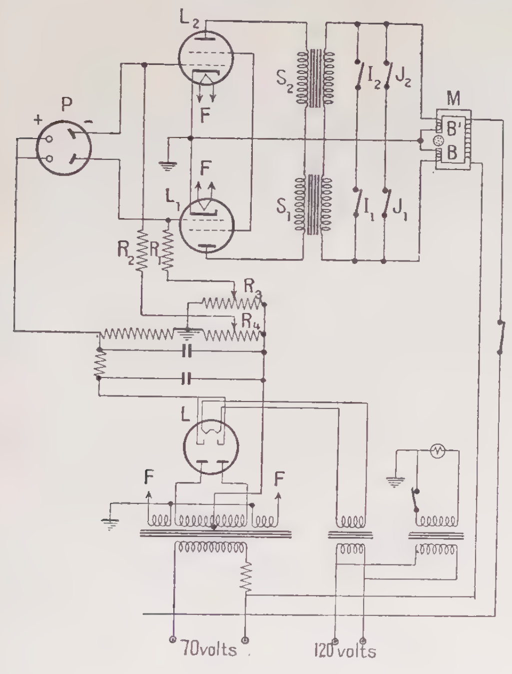


Fig. 7.

miniature L(R. C. A. 6H6). Les courants débités par chacun des deux éléments de P traversent respectivement les résistances R_1 et R_2 et déterminent l'amorçage des thyratrons si leur intensité est suffisante. Grâce au très faible courant de grille ($<$ 0,1 micro-ampère) des tétrodes à gaz utilisées comme thyratrons, on a pu donner à R_1 et R_2 des valeurs élevées (10^7 ohms) de sorte qu'aucune amplification n'est nécessaire entre la cellule photoélectrique et les thyratrons. Lorsque l'un de ces derniers débite, son courant suffit à saturer l'inductance à saturation correspondante S_1 ou S_2, c'est-à-dire pratiquement à court-

circuiter les bornes de B et B′, enroulements auxiliaires de démarrage de petit moteur asynchrone monophasé M.

Lorsque le spot lumineux est au repos, aucun thyratron n'est

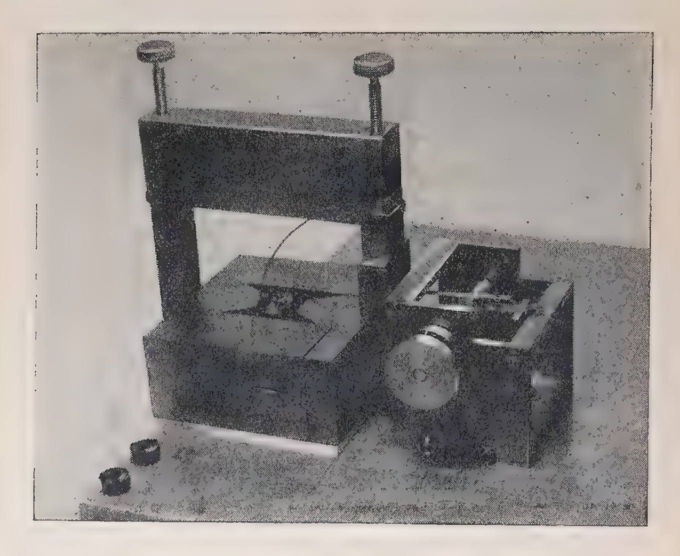


Fig. 8.

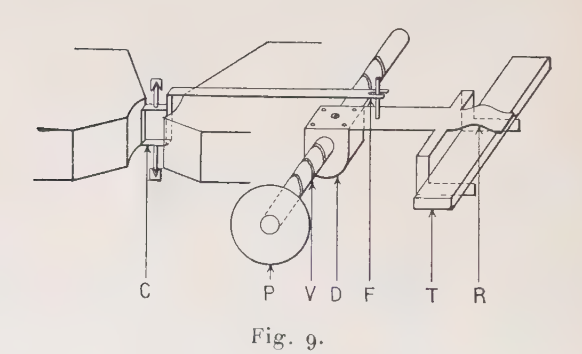


Fig. 9.

amorcé; mais son déplacement de 0,1 mm. environ entraîne l'amorçage du thyratron correspondant; le courant qui en résulte déclenche, par l'intermédiaire de l'inductance à saturation S_1 ou S_2, la marche du moteur dans un sens tel que la cellule accompagne le spot dans son déplacement. Ainsi se trouve réalisé un dispositif de relais extrêmement rapide dont la vitesse est fonction de la constante de

temps du circuit. Les résistances variables R_3 et R_4 permettent de régler les conditions d'amorçage des thyratrons.

Grâce aux interrupteurs manuels I_1 et I_2 on peut amener la cellule

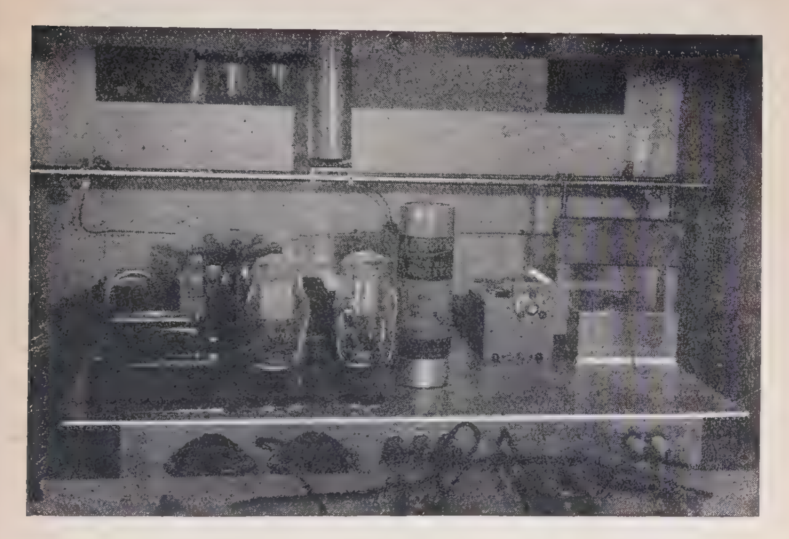


Fig. 10.

en face du spot lors de la mise en marche. J_1 et J_2 sont deux interrupteurs automatiques qui arrêtent le moteur si le spot subit un déplacement supérieur à la course maxima de la cellule photoélectrique.

Les dispositifs mécaniques. — Le moteur, par l'intermédiaire d'un fil qui passe sur diverses poulies déplace la cellule photoélectrique le long de deux tiges chromées parallèles. L'axe d'une des poulies est solidaire d'une vis filetée V (fig. 8 et 9); la rotation de cette vis entraîne un déplacement linéaire du chariot D, qui détermine à son tour une rotation du cadre couplé C par l'intermédiaire de la fourchette de liaison F. Le chariot est astreint à se déplacer linéairement grâce au ressort R qui s'applique sur la réglette fixe T. La figure 8 est une photographie de cet arrangement tandis que la figure 9 en est la représentation schématique.

Les forces de friction ont pu être réduites dans une proportion telle que la cellule peut accompagner le spot à des vitesses de l'ordre de 10 cm./seconde.

Tous ces dispositifs électriques et mécaniques sont contenus dans une boîte métallique représentée sur la photographie 10; sa face antérieure présente une fente de 40 × 4 cm. derrière laquelle se déplace la cellule photoélectrique.

Sur sa face supérieure une réglette graduée en verre, fixée dans le même plan frontal que la surface sensible de la cellule, permet la mise au point préalable du spot. Le panneau arrière qui porte les divers boutons de commande, peut s'ouvrir pour faciliter un examen éventuel et, en particulier, pour régler l'amorçage des thyratrons.

C. — Résultats obtenus.

Le galvanomètre a cristal, sans le cadre couplé. — Le tableau I est relatif au fonctionnement sans action du cristal ; le tableau II correspond à une action du cristal, voisine du maximum, et compatible avec une bonne fidélité du zéro.

Tableau I

Résistance critique (ohms)	Période (secondes)	Sensibilité	
		10^{-10} A par mm. à 1 m.	10^{-8} V par mm. à 1 m.
45	2,9	29	14
200	2,8	16	32
375	2,65	12	45

Tableau II

Résistance critique	Période	Sensibilité	
		10^{-10} A par mm. à 1 m.	10^{-8} V par mm. à 1 m.
275	8,0	3	8
475	5,5	4	18
750	4,7	4	30

Action du cadre couplé sur le galvanomètre a cristal. — La résistance critique peut être réduite à 10 pour cent de sa valeur primitive. La sensibilité à la tension est alors sensiblement *décuplée*. C'est ainsi qu'à partir du galvanomètre précédent, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

	Résistance critique	Sensibilité	
		10^{-10} A par mm. à 1 m.	10^{-8} V par mm. à 1 m.
Sans action du cristal .	30	16	4,8
Avec action du cristal .	30	3	0,9

La résistance critique initiale était, dans les deux cas, voisine de 250 ohms. Le cadre couplé permet en outre de réduire la période d'oscillation à la moitié de sa valeur primitive.

ACTION DU CADRE COUPLÉ SUR UN GALVANOMÈTRE « ZERNICKE » [1]. — Le galvanomètre « Zernicke » dont nous disposons présente, pour une certaine position du shunt magnétique, une résistance critique de 240 ohms et une sensibilité aux volts de $14,5.10^{-8}$ V/mm./1 m.

La mise en série du cadre couplé permet de réduire la résistance critique à 47 ohms (résistance du circuit de mesure) et d'atteindre ainsi une sensibilité à la tension de $2,9.10^{-8}$ V/mm./1 m.

LIMITE D'EMPLOI DU CADRE COUPLÉ. — Si Φ_{01} est le flux magnétique à travers l'enroulement B_1 du cadre couplé, l'équation du mouvement de l'équipage soumis à son action est :

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2}+\frac{\Phi_0^2-\Phi_{01}^2}{R}\frac{d\theta}{dt}+C\theta=\Phi_0 i_0.$$

Lorsque la résistance critique est réduite à 10 pour cent de sa valeur initiale, Φ_{01}^2 est égal à 90 pour cent de Φ_0^2. Il existe une limite à cette réduction ; en effet, les champs magnétiques dans l'entrefer du galvanomètre et dans celui où se déplace le cadre couplé n'ont pas exactement la même topographie ; en outre, la vitesse de déplacement de la cellule photo-électrique présente, au cours d'une déviation, des écarts de 3 à 4 pour cent par rapport à celle du spot lumineux. Il en résulte que, pour des valeurs de Φ_{01}^2 supérieures ou égales à $0,95\Phi_0^2$, le coefficient d'amortissement en $d\theta/dt$ peut s'annuler ou même devenir négatif, ce qui entretient ou amplifie momentanément les oscillations. On peut donc considérer que le cadre couplé ne permet pas de réduire la résistance critique au delà de 5 pour cent de sa valeur primitive.

[1] Ce galvanomètre de haute sensibilité à la tension est construit par la maison Kipp à Delft (Hollande).

Conclusion. — Grâce au cristal de sidérose ajouté à l'équipage, on peut diviser par dix environ le couple directeur d'un galvanomètre, c'est-à-dire décupler sa sensibilité au courant; mais la résistance critique correspondante est telle que la sensibilité à la tension est à peine triplée.

Le cadre couplé complète cette action. Il réduit la résistance critique et permet de multiplier par dix la sensibilité à la tension. La période peut être divisée par deux. L'intensité du champ magnétique et la sensibilité au courant conservent leur valeur initiale.

Ainsi ce dispositif supprime, dans certaines limites que nous avons précisées, la dépendance de la sensibilité des galvanomètres à l'égard du régime d'amortissement.

Il a aussi pour avantage de réduire l'importance relative du mouvement brownien : on sait que, pour un galvanomètre en régime d'amortissement critique, la plus petite différence de potentiel mesurable est :

$$\delta v_{\min} = 4{,}48 \cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{R}{T_0}}\,.$$

Quand le galvanomètre précédent présente les caractéristiques indiquées à la première ligne du tableau II, on a $\delta v_{\min} = 0{,}26 \cdot 10^{-8}$ volt. Par action du cadre couplé, la résistance critique passe de 275 ohms à 30 ohms (tableau III, ligne 2) et la sensibilité aux volts est multipliée par 9,2. Comme les fluctuations browniennes du spot conservent la même amplitude, la plus petite tension mesurable est $\delta v_{\min} = 0{,}028 \cdot 10^{-8}$ volt; elle correspond à une déviation du spot d'environ 3 centièmes de millimètre sur une échelle à 1 m.

En résumé, un simple enroulement en série avec un galvanomètre suffit à multiplier sa sensibilité à la tension par un coefficient de l'ordre de dix, sans accroître l'amplitude des mouvements browniens du spot. Le dispositif qui détermine les rotations de l'enroulement est d'une réalisation aisée; il ne présente aucune connexion électrique avec le circuit de mesure et ne peut donc le perturber en aucune manière. Un enroulement auxiliaire permet de réduire la période des oscillations.

Grâce à l'emploi simultané d'un couple magnéto-cristallin et d'un cadre couplé nous avons pu obtenir avec un galvanomètre robuste une déviation du spot de 1 mm. à 1 m. pour une tension de $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ volt; quand un fil de cuivre de 1 mm. de diamètre est parcouru par un courant de 1 ampère, c'est la chute de potentiel entre deux points distants de 0,4 micron. Le galvanomètre possède, dans les mêmes conditions, une sensibilité à la puissance de $2{,}7 \cdot 10^{-18}$ watts.

Il est permis de penser que ces deux méthodes nouvelles apportent d'importants éléments de progrès dans la réalisation des galvanomètres de haute sensibilité.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS A L'ÉTUDE DE LA GALVANONARCOSE ET A LA MESURE DE LA PRESSION OSMOTIQUE

Nous résumons dans ce dernier chapitre des recherches effectuées au laboratoire de physique biologique de la Faculté de Médecine et qui ont nécessité l'emploi de galvanomètres très sensibles.

A. — La galvanonarcose.

On peut déterminer la narcose chez l'animal par un courant continu d'intensité suffisante, dirigé de l'extrémité céphalique à l'extrémité caudale ; cette « galvanonarcose » a été observée en 1875 par Mach sur le poisson mais le terme n'a été proposé qu'en 1893 par Blasius et Schweitzer. Plus tard, en 1922, F. et Fr. Sheminzky en ont entrepris l'étude à l'Institut de Vienne (69).

L'expérimentation est particulièrement commode sur le poisson : lorsque celui-ci évolue dans une eau traversée par un courant continu d'intensité croissante, il présente d'abord une agitation anormale, puis tend à s'orienter parallèlement aux lignes de courant avec la tête vers le pôle positif : c'est le stade de la galvanotaxie positive ; enfin, pour un courant plus intense, le poisson après quelques oscillations autour de son axe longitudinal, se couche sur le flanc et s'immobilise ; l'attouchement de son corps ne provoque alors aucune réaction. Le stade de la galvanonarcose est atteint. La coupure du courant rétablit *instantanément* la mobilité normale de l'animal.

Constance de seuil. — Si on renouvelle la narcose d'un même poisson, on constate que le phénomène se manifeste dans des conditions électriques linéaires fixes : la valeur de l'intensité du courant qui traverse la cuve ou de la tension à ses bornes au moment où la narcose apparaît ne présente pas de variation supérieure à 10 pour cent.

Nous avons, d'autre part, réalisé la galvanonarcose d'un même poisson dans des liquides de *conductibilité très différente*. Nous avons calculé (¹) les valeurs liminaires de l'intensité du courant dans le corps de l'animal et de la tension entre ses extrémités céphalique et caudale. Les chiffres obtenus présentent des écarts de 30 à 35 pour cent par rapport aux valeurs moyennes. Pour préciser si ces écarts traduisaient une variation réelle du seuil ou devaient être imputés à l'insuffisance de la méthode, nous avons entrepris le tracé des lignes équipotentielles au voisinage du poisson immobilisé et soumis à la galvanonarcose.

(¹) Le corps du poisson et le liquide environnant sont considérés en première approximation comme des conducteurs disposés en parallèle.

Le tracé des lignes équipotentielles. — Il était nécessaire d'utiliser le courant continu qui est un facteur essentiel de l'apparition du phénomène. Nous avons dû atténuer le plus possible les phénomènes de polarisation ; à cet effet, après avoir vérifié que le seuil électrique de la galvanonarcose était le même pour des solutions isotoniques de différents ions, nous avons utilisé soit des solutions étendues de sulfate de cuivre avec une sonde exploratrice de cuivre, soit des solutions de chlorure de sodium en prenant pour sonde un fil d'argent recouvert par électrolyse d'un film de chlorure d'argent. Nous avons, en outre, effectué les mesures pour des différences de potentiel aux bornes de la cuve voisines de 1 millivolt, très inférieures à celles qui déterminent la narcose. La sonde verticale était fixée à une règle graduée horizontale, susceptible de coulisser entre deux règles graduées fixes ; l'ensemble des trois graduations réalisant un vernier, il était possible de repérer la position de la sonde à 0,1 mm. près. Nous avons déterminé ainsi la répartition du potentiel le long d'un certain nombre de droites parallèles à la plus grande dimension de la cuve. Le courant continu était fourni par un accumulateur. Une résistance potentiométrique, à échelle graduée, était connectée en parallèle avec la cuve et un galvanomètre, interposé entre le curseur de cette résistance et la sonde, fonctionnait comme appareil de zéro. Deux lignes équipotentielles successives correspondaient à une différence de 10 microvolts, qui était mesurée à 2 pour cent près avec un galvanomètre, possédant une sensibilité de $12 . 10^{-8}$ volts/mm./m.

Les résultats. — La figure 11 représente l'un des tracés obtenus dans une cuve de 18,3 cm. $\times$ 9,7 cm. avec une carpe de 61,5 mm. de long et 12,5 mm. d'épaisseur, dans une solution de chlorure de Na à 220 mg. par litre. Nous avons représenté, en trait interrompu, les deux lignes de courant tangentes au corps du poisson. Les 310 points expérimentaux sont répartis en 7 lignes parallèles à la grande dimension de la cuve. La tension aux bornes de la cuve était de 620 microvolts; 42 équipotentielles ont été tracées, définissant 41 intervalles de 10 microvolts chacun, échelonnés de 102 à 512 microvolts. Au delà des équipotentielles extrêmes, le champ est sensiblement uniforme.

La tension entre le museau et la base de la queue (extrémité de la partie charnue) était de 75 ± 5 microvolts et représente 12,1 pour cent de la tension aux bornes.

L'intensité du courant dans la cuve était de 0,65 microampère. On peut calculer à partir du tracé des lignes de courant, trajectoires orthogonales des lignes équipotentielles, qu'environ 25,5 pour cent du courant total traverse le corps du poisson.

Avec la même solution, la narcose de cette carpe se manifestait pour une tension aux bornes de la cuve de 5,7 volts et une intensité de

4,8 milliampères. On peut déduire de ces résultats [1] qu'au seuil de la narcose l'animal est traversé par un courant de $4,8 \frac{25,5}{100} = 1,22$ milliampère ; tandis que la différence de potentiel entre les extrémités du corps est de $5,7 \frac{12,1}{100} = 690$ millivolts.

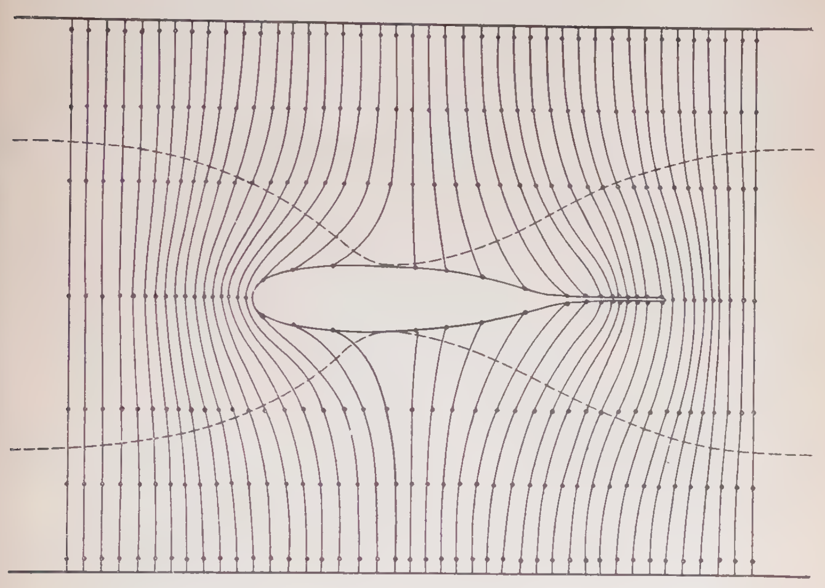


Fig. 11.

L'ensemble de ces mesures a été renouvelé dans le cas de concentrations salines diverses du milieu. Le tableau suivant résume les résultats :

Concentration en mg. ClNa par litre	v_0/V_0	i_0 I_0	V_0 (volts)	I_0 (mA.)	v_0 (volts)	i_0 (mA.)
220	0,12	0,25	5,7	4,8	0,690	1,22
130	0,07	0,34	7,2	3,70	0,535	1,32
93	0,05	0,37	9,2	3,55	0,545	1,32
65	0,04	0,42	9,8	2,75	0,400	1,14
32,5	0,02	0,45	13,1	2,45	0,280	1,10

(1) Nous avons vérifié que la résistivité moyenne de l'animal était sensiblement la même lors du tracé des équipotentielles et lors de l'étude du seuil.

V_0, I_0, v_0, i_0, représentent respectivement les conditions électriques liminaires pour l'ensemble de la cuve et pour le corps de l'animal.

La tension v_0 présente des écarts de 40 pour cent par rapport à sa valeur moyenne. Par contre, les diverses valeurs de i_0 ne diffèrent pas de plus de 10 pour cent de la valeur moyenne.

Dans une étude identique effectuée sur un poisson gardon de 51 mm. de long, ces mêmes divergences sont de 62 pour cent pour v_0 et de 11 pour cent pour i_0.

Ainsi l'apparition de la galvanonarcose semble être déterminée par la valeur de l'intensité du courant dans le corps du poisson, c'est-à-dire par la densité du courant au niveau des récepteurs nerveux élémentaires.

Etude théorique des équipotentielles. — En assimilant le problème à un problème de distribution plane du potentiel, nous avons pu obtenir, pour chaque poisson et chaque conductibilité du milieu, un tracé théorique des lignes équipotentielles.

Soit une zone conductrice circulaire au sein d'un milieu plan indéfini moins bon conducteur, parcouru par un courant électrique uni-

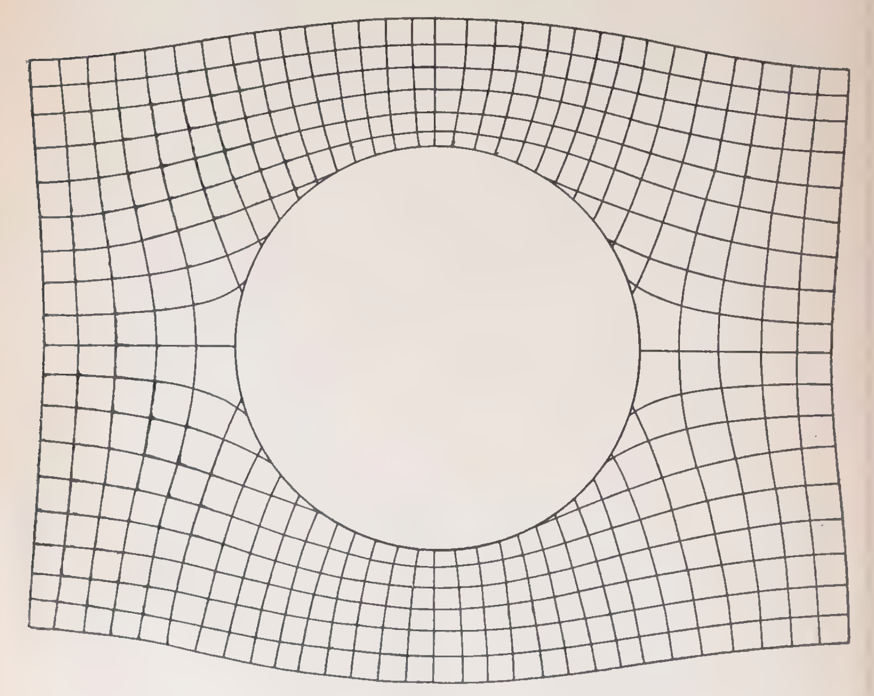


Fig. 12.

forme. Les lignes de courant et les lignes équipotentielles présentent au voisinage de la zone circulaire une topographie connue qui a été vérifiée expérimentalement grâce à la méthode hydrodynamique. En coordonnées polaires, les équations des lignes équipotentielles et des lignes de courant sont respectivement :

$$\begin{cases} V = a\left(r - \frac{r_0^2}{r}\right) \cos \theta = \text{constante} \\ \varphi = a\left(r + \frac{r_0^2}{r}\right) \sin \theta = \text{constante,} \end{cases}$$

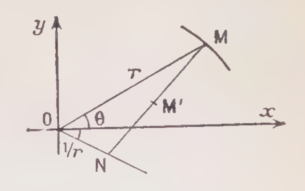
en choisissant pour centre de coordonnées le centre de la zone circulaire et pour direction ox celle du courant uniforme dans le plan. Si R est le rayon de la zone circulaire, la constante r_0 doit être choisie tel que :

$$r_0 = R\sqrt{\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1 + \mu_2}}$$

μ_1 et μ_2 désignant respectivement la conductibilité du milieu plan et celle de la zone circulaire.

La figure 12 représente le résultat obtenu dans le cas où $\mu_2/\mu_1 = 3$.

A partir d'un tel tracé, il est possible, en conservant la distribution uniforme dans le plan, et le rapport des conductibilités, de transformer la zone circulaire en zone pisciforme de dimensions géométriques données. Nous avons utilisé la transformation de Joukowsky qui, à tout point $M(r, \theta)$ du premier tracé, fait correspondre un point M', milieu du segment MN, N étant défini par les coordonnées polaires $(1/r, -\theta)$.



Un cercle de diamètre AB sur l'axe OX a pour transformée, en prenant l'origine O tel que $BO = 1$ (fig. 13), une courbe pisciforme (Γ).

En posant $OC = a$, l'équation polaire du cercle C est :

$$\operatorname{Cos} \theta = \frac{r^2 - (2a + 1)}{2ar},$$

et l'équation paramétrique de (Γ) est :

$$\begin{cases} x = \frac{1}{4a}\left(1 + \frac{1}{r^2}\right)[r^2 - (2a + 1)] \\ y = \frac{1}{4a}\left(1 - \frac{1}{r^2}\right)\sqrt{4a^2r^2 - [r^2 - (2a + 1)]^2} \end{cases}$$

La longueur $BS = l$ se calcule sans difficulté :

$$l = \frac{2(a + 1)^2}{2(a + 1) - 1}.$$

La largeur maxima $IJ = e$ correspond à :

$$r = \frac{1}{2}\sqrt{(2a+1)[(2a+1)+\sqrt{(2a+1)^2+8}]}.$$

Les courbes représentant les variations de l et de l/e en fonction de a permettent de définir, sans ambiguïté a et l'unité BO pour que la transformée de Joukowsky du cercle (C) ait même largeur et même longueur que le poisson étudié.

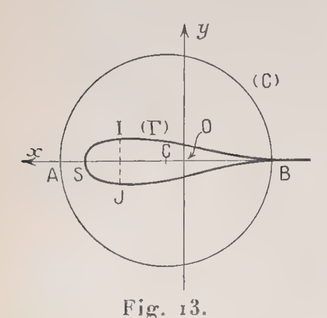
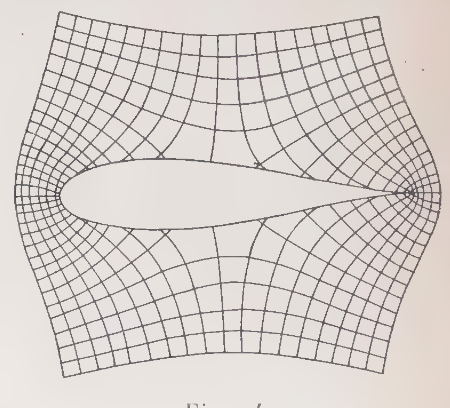


Fig. 13.

Pour une carpe de 61,5 mm. de long et de 12,5 mm. d'épaisseur, $a = 5{,}7$ mm. et $BO = 30{,}0$ mm. Dans le cas d'un bain de résistivité trois fois supérieure à celle de l'animal, le tracé est celui de la figure 14. Il est presque superposable au tracé expérimental obtenu pour le même animal, dans les mêmes conditions (fig. 11).

L'assimilation du corps du poisson à un conducteur homogène semble donc acceptable et il est permis de penser que le tracé théorique est encore valable à l'intérieur du corps. Au sein de la zone circulaire envisagée primitivement, les lignes de courant étaient des droites parallèles à l'axe OX ; les transformées sont des courbes qui présentent une ordonnée minima au point d'intersection avec l'axe OY (fig. 13). C'est à ce niveau que la densité du courant électrique serait la plus élevée et par suite son action la plus intense. Son abscisse varie très peu avec la forme du poisson : si l est la longueur de celui-ci, ce point se situe à une distance égale à $0{,}51\ l$ de l'extrémité céphalique.


Fig. 14.

Pour vérifier si l'action narcotique du courant s'exerçait bien dans cette région moyenne du poisson et non dans la portion céphalique, nous avons réalisé l'expérience suivante [1] : un collier de cuivre serré

[1] La vérification expérimentale directe au moyen d'une aiguille exploratrice interne impolarisable, est pratiquement irréalisable.

autour du corps de l'animal, au niveau des ouïes, était relié par un fil isolé à la borne négative de la source de courant continu ; le poisson était immergé dans la cuve la tête dirigée vers l'électrode positive.

Pour des tensions suffisamment élevées nous avons observé des perturbations de la motricité, mais en aucune manière comparables à celles de la galvanonarcose.

Par contre, en reliant le collier à la borne positive et l'électrode située en arrière du poisson à la borne négative, nous avons vu apparaître, pour une tension convenable, des phénomènes identiques à ceux de la galvanonarcose.

Nous avons ainsi acquis la certitude que la narcose électrique implique essentiellement une perturbation des fonctions médullaires.

Ce résultat, établi sur des bases purement physiques, explique bien le fait que la galvanonarcose se manifeste par la suppression d'une série d'actes réflexes automatiques.

La galvanonarcose facilite l'action de certains anesthésiques, mais ceci n'implique pas l'identité des mécanismes des deux narcoses chimique et électrique ; en particulier la sensibilité ou l'activité psychique peuvent être affectées inégalement. Des tentatives (63) pour assimiler la paralysie due aux anesthésiques à un blocage catélectronique se sont heurtées à la divergence des propriétés anesthésiques de corps de type différent.

En réalité, l'action narcotique revêt des formes multiples qui ne sauraient êtres réduites à un schéma unique. Néanmoins la méthode courant-dose (Ström-dosisverfahren) qui consiste à étudier l'action pharmacodynamique de substances douées de propriétés anesthésiques ou excitantes par superposition de leur effet a celui de la galvanonarcose (70) a le mérite de mettre en évidence les effets complémentaires d'un agent chimique et d'un agent physique.

En résumé, après avoir vérifié l'existence d'un seuil électrique nous avons réalisé le tracé de lignes équipotentielles autour du poisson placé dans un milieu aqueux traversé par un courant continu. Cette étude nous a permis de préciser l'importance de l'intensité du courant dans le corps de l'animal ; enfin, par un tracé théorique, nous avons localisé la zone d'intensité maxima. Ces résultats d'une étude physique du phénomène concordent bien avec ceux de l'étude physiologique antérieurement acquis (64).

B. — Contribution à la mesure de la pression osmotique.

Diverses méthodes permettent de déterminer la pression osmotique des liquides organiques (62) : La mesure directe est difficile à effectuer, mais il existe deux méthodes indirectes générales qui consistent à mesurer soit l'abaissement du point de congélation, soit

l'abaissement relatif de la tension vapeur, tous les deux proportionnels, comme la pression osmotique, à la concentration des molécules et des ions.

Le dispositif cryoscopique classique (tube de Beckmann) ne permet pas de mesures très précises. De son côté la méthode tonométrique la plus récente, la microméthode thermoélectrique de Hill-Baldes, est élégante et précise mais devient inutilisable pour des corps dissous volatils.

Nous avons pu mettre au point un procédé de cryoscopie qui permet des déterminations plus précises sur des volumes plus faibles de liquide.

Nous avons également essayé d'adapter la méthode thermoélectrique au cas des corps volatils.

Dans les deux cas, on est ramené à la mesure de forces électromotrices thermoélectriques et des galvanomètres de haute sensibilité à la tension sont indispensables.

1° **L'électrocryoscope.** — En cryométrie classique, le refroidissement du liquide étudié est réalisé au moyen d'un mélange réfrigérant dont la température est notablement inférieure au point de congélation cherché. Lorsque la surfusion cesse, la formation exothermique de glace tend à élever la température de la solution jusqu'à son point de congélation mais l'action du réfrigérant n'en continue pas moins à se manifester si bien que l'équilibre thermique que l'on observe pendant quelques instants a lieu pour une température inférieure à la température de congélation cherchée ; il faut procéder à une étude du système cryoscopique et corriger l'indication thermométrique. On doit, en général, se contenter d'une précision voisine de 0,01° C, équivalant à environ 0,15 g. de ClNa par litre.

Dans notre méthode, le refroidissement de la solution est obtenu au moyen de l'effet Peltier [1], c'est-à-dire de l'absorption de chaleur qui a lieu au niveau de l'une des soudures d'un thermocouple parcouru par un courant électrique de sens convenable. Dès que la congélation se produit, on arrête le courant de refroidissement et les échanges thermiques du système glace-solution avec le milieu extérieur peuvent être alors suffisamment réduits pour que l'équilibre thermique observé corresponde au point cryoscopique réel de la solution. Le thermo-

[1] On sait que cette propriété, découverte par Peltier (67), en 1834, a été vérifiée expérimentalement par Lenz et Tyndall (66, 73). Quelques études théoriques, en particulier celle de Altenkirch (60) furent effectuées un peu plus tard. C'est en 1902 que d'Arsonval (61) proposa l'emploi de l'« effet Peltier » pour atteindre des températures voisines du zéro absolu ; enfin, en 1929, Turrettini put abaisser de près de 20° C la température d'environ 700 cm³ de liquide (72).

couple utilisé pour le refroidissement par l'effet Peltier peut également servir à mesurer la différence de température entre la soudure active, qui plonge dans le liquide à refroidir, et la soudure neutre qui est maintenue à une température constante ; à cet effet, un inverseur permet de connecter le thermocouple soit aux bornes d'un galvanomètre, soit aux bornes des accumulateurs qui fournissent le courant.

Un certain nombre de conditions doivent être remplies :

1° Après l'apparition des cristaux de glace et la coupure du courant de refroidissement, les échanges thermiques du mélange glace-solution avec le milieu extérieur doivent être très faibles. On est conduit à donner à ce milieu une température voisine du point de congélation cherché. Ce résultat est obtenu par immersion de l'ensemble du cryoscope dans un bain dont la température, convenablement choisie, est maintenue constante. Seul le petit volume occupé par la solution étudiée autour de la soudure active est isolé thermiquement du bain par une couche de liège.

2° Lorsque l'équilibre thermique, qui fait suite à l'apparition des cristaux de glace, est atteint, la différence de température entre la soudure neutre du thermocouple, qui est à la température du bain, et la soudure active qui est à la température de congélation cherchée, est très faible, de l'ordre de 0,1° C, puisque l'on a précisément choisi la température du bain à cet effet. Il importe donc, pour pouvoir mesurer avec précision le courant thermoélectrique correspondant, de disposer d'un galvanomètre très sensible.

3° Dans le volume utile que l'on cherche à refroidir, il y a superposition de l'effet Joule exothermique, à l'effet Peltier endothermique, si bien que la quantité de chaleur qui y apparaît lors du passage d'un courant d'intensité I est de la forme :

$$Q = aI^2 - bI$$

où les constantes a et b dépendent de la nature des conducteurs et de leur section. Q est négatif pour $0 < I < b/a$ et sa valeur absolue est maxima pour $I = b/2a$; c'est la valeur optima de l'intensité du courant de refroidissement.

Nous avons réparti symétriquement par rapport à la soudure active la quantité de chaleur aI^2 due à l'effet Joule en donnant aux conducteurs des sections proportionnelles à leur résistivité.

Le bismuth et l'antimoine sont des conducteurs de choix : leur effet thermoélectrique est très important (76 microvolts par degré), tandis que la faible valeur de leur conductibilité thermique (voisine de 2 pour cent de celle de l'argent) contribue à réduire le terme aI^2.

Description de l'appareil. — Nous avons adopté le montage représenté sur la figure 15. Un cylindre creux de bismuth contient dans sa lumière une tige d'antimoine dont la surface est isolée électriquement

par une pellicule de polystyrène. Leur longueur commune est de 45 mm. et le diamètre extérieur de l'ensemble est de 5 mm. Ils sont soudés à leur extrémité inférieure par l'intermédiaire d'une pastille de cuivre qui constitue la soudure active. Le cylindre de bismuth a une section droite 3, 4 fois supérieure à celle de la tige d'antimoine car ce dernier métal possède une résistivité 3, 4 fois plus faible ; un tube ajouré et une tige axiale en cuivre prolongent vers le haut les conducteurs précédents et c'est le point de jonction qui constitue la soudure neutre. Un manchon métallique enveloppe le tout ; il est interrompu vers sa partie supérieure pour éviter la conduction thermique ; ses deux portions sont maintenues en place à l'aide d'un cylindre de liège.

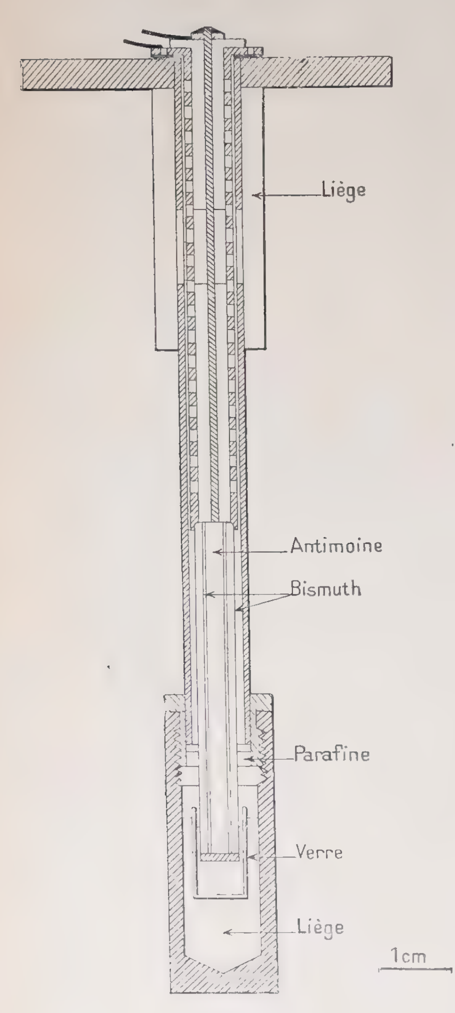


Fig. 15.

La portion inférieure de ce manchon métallique est remplie d'huile de paraffine pour favoriser l'équilibre thermique entre les divers conducteurs et le milieu extérieur.

Un joint sépare la région précédente de la soudure active. Cette dernière plonge dans quelques dixièmes de centimètre cube du liquide étudié, contenus dans un tube de verre. L'ensemble du dispositif est étanche.

Les mesures ont été effectuées avec un galvanomètre à cristal présentant une sensibilité de 7.10^{-8} volts/mm./1 m ; 1 mm. de l'échelle correspond sensiblement à 0°001.

Le courant de refroidissement est fourni par une batterie d'accumulateurs dont la borne positive est reliée au cylindre de bismuth. Sa valeur optima est voisine de 1 ampère. Dans ces conditions, on

obtient en 5 minutes un abaissement de température d'environ 1°5.

Pour l'étude des liquides organiques dont l'abaissement cryoscopique varie entre 0°30 et 0°80, il est commode d'immerger l'appareil dans une solution de ClNa à 9 g. par litre partiellement congelée, contenue dans un vase de Dewar. Sa température est voisine de — 0°55. Après amorçage de la congélation, la température du système glace-solution s'élève rapidement et au bout de 1 ou 2 minutes, elle se stabilise à une valeur qui demeure constante pendant au moins 5 minutes ; la déviation du spot du galvanomètre ne varie pas durant cet intervalle de plus de 2 mm., ce qui correspond à 0°002, lorsque l'écart de température entre le bain où plonge le cryoscope et le point de congélation cherché n'excède pas 0°1 C. Sur dix déterminations effectuées avec des solutions salines de concentration ionique connue, l'écart maximum entre la température d'équilibre et celle du point de congélation théorique a été de 0°005.

En résumé, l'électrocryoscope permet de déterminer directement l'abaissement cryoscopique sur des échantillons de volume très faible et avec une précision au moins égale à 0°005.

Cependant il est nécessaire de connaître à l'avance la température approximative de congélation cherchée pour donner au mélange dans lequel plonge le dispositif une température voisine. D'autre part, pour des abaissements cryoscopiques de plusieurs degrés, le temps nécessaire au refroidissement électrique par l'effet Peltier devient considérable (il faut plusieurs heures pour atteindre l'abaissement de température limite, voisin de dix degrés). Mais ces deux inconvénients ne sont pas gênants pour des liquides organiques ; leurs points de congélation sont au surplus suffisamment voisins pour que l'on puisse utiliser un bain unique. C'est donc avant tout en physique biologique que l'électrocryoscope est susceptible de remplacer avantageusement le procédé classique.

2° Possibilités d'extention de la microméthode thermoélectrique de Hill-Baldes au cas de corps volatils dissous. — L'électrocryoscope permet la mesure de la pression osmotique sur des échantillons de volume très faible et dispense des corrections nécessaires avec le dispositif cryoscopique classique. Mais les méthodes cryoscopiques ne sont pas très sensibles : une variation de 0°01 du point de congélation d'une solution aqueuse correspond à un changement de concentration saline de 0,003 molécule de ClNa par litre, c'est-à-dire à une variation de pression osmotique voisine de 10 cm. de mercure.

La *microméthode thermoélectrique* de Hill-Baldes est applicable à des quantités de liquide encore plus réduites et possède une sensibilité nettement supérieure.

Si l'on place une goutte d'une solution aqueuse sur la soudure d'un

thermocouple, au centre d'un boîtier étanche immergé dans un thermostat et dont la paroi intérieure est tapissée d'un papier-filtre imbibé d'eau pure, le gradient de tension de vapeur entre le boîtier et la goutte détermine un transport de vapeur par diffusion ; la condensation qui en résulte élève la température de la goutte et donne naissance à un courant thermoélectrique que l'on mesure à l'aide d'un galvanomètre. Cette élévation de température est limitée non seulement par les déperditions de chaleur, mais aussi par l'accroissement de tension de vapeur qu'elle entraîne. Un régime stable s'établit à la faveur duquel il est possible de déduire la pression osmotique de la goutte de sa variation de température :

$$\Delta T = \frac{\Delta P_0}{A/B + \beta P_0} \qquad (1)$$

où : ΔT est l'élévation de température de la goutte,

ΔP_0 l'abaissement de tension de vapeur de la solution,

A le coefficient de déperdition de chaleur de la goutte ($Q' = A\Delta T$),

B le coefficient d'apport calorique par condensation :

$$(Q = B[\Delta P_0 - \beta P_0 \Delta T]),$$

P_0 la pression de vapeur de l'eau pure à la température du thermostat,

β le coefficient de variation de la tension de vapeur d'eau en fonction de la température $\left(\beta = \frac{1}{P_0}\frac{dP}{dt}\right)$.

La sensibilité du dispositif utilisé dépend de la valeur du rapport A/B, mais le terme βP_0 impose une limite. En pratique, avec les dispositifs analogues à celui décrit par M. R. Auvergnat (62) [1], A/B est égal à quelques dixièmes seulement de βP_0, si bien que la précision des mesures dépend surtout de la sensibilité du galvanomètre et de la qualité du thermostat.

On peut sans difficulté déceler une variation de concentration saline de 0,0007 molécule de chlorure de sodium par litre. Avec des précautions spéciales, certains expérimentateurs (68) ont pu détecter des variations de température de $5 \cdot 10^{-5}$ degré, c'est-à-dire des variations de concentration saline voisines de un dix-millième de molécule de chlorure de sodium par litre.

On peut dire que la méthode thermoélectrique est au moins dix fois plus sensible que la méthode cryoscopique, bien que les abaissements

(1) Une thermopile manganine-constantan-manganine a ses deux soudures disposées près du centre du boîtier. Sur l'une d'elles on dépose une goutte de la solution étudiée et sur l'autre une goutte de la solution de référence, en général de l'eau pure. Le boîtier étanche est immergé dans un thermostat.

de température à mesurer soient sensiblement dix fois plus faibles. Mais si le corps dissous est volatil, il diffuse de la goutte vers le boîtier et la différence de température s'annule rapidement.

La modification suivante est susceptible d'étendre la méthode à un grand nombre de corps volatils :

Supposons que les deux gouttes G_1 et G_2, dont on veut mesurer la différence de tension de vapeur, soient placées dans deux chambres distinctes A et B reliées par une conduite capillaire C.

Supposons que G_1 soit une goutte d'une solution aqueuse d'un corps volatil et G_2 une goutte d'eau pure.

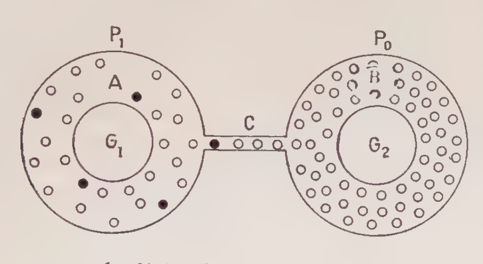


Fig. 16.

En l'absence d'air, la pression dans la chambre B est égale à la tension de vapeur P_0 de l'eau pure, tandis que dans la chambre A, la vapeur, constituée en partie par des molécules d'eau et en partie par des molécules du corps volatil dissous, se trouve sous une pression P_1 fonction de la nature et de la concentration du corps volatil dissous.

Pour un grand nombre de corps volatils, cette pression P_1 est inférieure à P_0 et il se produit un écoulement de vapeur de la chambre B vers la chambre A. Si on donne au diamètre d et à la longueur l de la conduite C des valeurs convenables, l'écoulement en régime visqueux de la vapeur d'eau pure de B vers A est assez rapide pour rendre négligeable le transport par diffusion des molécules du corps volatil de A vers B et assez lent pour ne pas modifier de façon appréciable le volume des gouttes.

Ce n'est pas, comme dans la méthode originale, la vitesse de diffusion de la vapeur qui limite le transport de molécules d'eau vers la goutte de solution, c'est la faible conductance de la conduite C.

Caractéristiques de la conduite. — Vitesse d'écoulement en régime visqueux.

L'écoulement de la vapeur d'eau à travers la conduite C s'effectue

en régime visqueux si le diamètre d est très supérieur au libre parcours moyen lm des molécules :

$$d \gg lm. \qquad (2)$$

A 20° C, lm est voisin de 2 microns.

Si ΔP est la différence de pression entre les deux chambres A et B, la masse de vapeur d'eau qui s'écoule par seconde à travers la conduite C de diamètre d et de longueur l est à 20° C :

$$m = \rho V = \frac{P_0 M}{RT} V = 5{,}5 \,.\, 10^{-3} \frac{d^4}{l} \Delta P \qquad (6)$$

où m est exprimé en grammes par seconde si d et l sont en centimètres et ΔP en microns de mercure.

— Vitesse de diffusion du corps volatil de A vers B :

Choisissons pour axe OX l'axe de la conduite C, orienté de A vers B et pour origine l'orifice de C dans la chambre A. Soit N_0 le nombre de molécules du corps volatil par centimètre cube dans A et soit N ce même nombre dans la conduite C à une abscisse x.

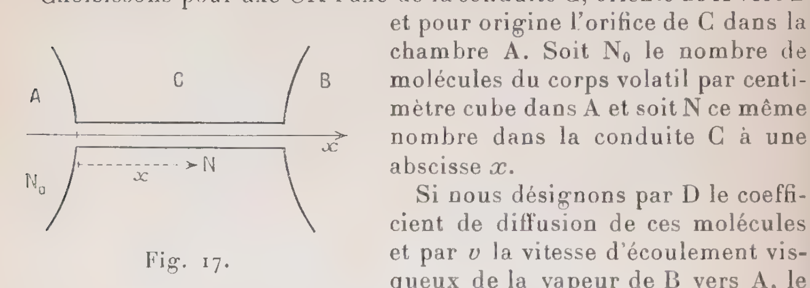


Fig. 17.

Si nous désignons par D le coefficient de diffusion de ces molécules et par v la vitesse d'écoulement visqueux de la vapeur de B vers A, le nombre n_0 des molécules du corps volatil qui traversent par seconde dans le sens des x croissants, l'unité de surface d'un plan P normal à la conduite C est :

$$n_0 = - D \frac{dN}{dx} + vN. \qquad (7)$$

La variation relative de pression le long de C est faible et nous pouvons considérer D et v comme des constantes. On obtient alors en intégrant :

$$N = \left[- \frac{n_0}{D} \int_0^x e^{-\frac{v}{D}x} + C \right] e^{\frac{v}{D}x} = \frac{n_0}{v} + Ce^{\frac{v}{D}x}.$$

En tenant compte des conditions aux limites on a :

$$n_0 = N_0 v \frac{1}{1 - e^{-\frac{v}{D}l}}. \qquad (8)$$

Enfin, si s est la section de la conduite C, le nombre ν de molécules du corps volatil qui quittent par seconde la chambre A est :

$$\nu = n_0 s = N_0 s v \frac{1}{1 - e^{-\frac{v}{D}}}. \qquad (9)$$

Les formules (2), (6) et (9) permettent de choisir le diamètre et la longueur de la conduite C pour que la diffusion du corps volatil de A vers B et la variation de volume des gouttes soient négligeables.

Variation de température de gouttes. — Le débit de vapeur d'eau, comme dans la méthode originale, est proportionnel à la différence de tension de vapeur ΔP entre les deux gouttes (formule 6). L'évaporation ou la condensation qui résultent de cet écoulement de vapeur mettent en jeu une quantité de chaleur Q elle-même proportionnelle à ΔP [1].

Et si la température de l'une des gouttes est maintenue à la température T_0 du thermostat, le régime stable qui s'établit est défini par l'égalité :

$$B(\Delta P_0 - \beta P_0 \Delta T) = A \Delta T \text{ [2]},$$

c'est-à-dire que la relation (1) de la méthode originale est toujours valable :

$$\Delta T = \frac{\Delta P_0}{A/B + \beta P_0}.$$

Remarque. — Au moment où l'écoulement de vapeur commence, les deux gouttes sont à la même température T_0 ; la différence de pression entre les deux chambres est égale à l'abaissement de tension de vapeur ΔP_0 de la solution à cette température et la masse de vapeur qui s'écoule par seconde est m_i défini par (6). Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la différence de pression entre les deux chambres est :

$$\Delta P_e = \Delta P = \Delta P_0 - \beta P_0 \Delta T \qquad (13)$$

[1] Le coefficient B de proportionnalité entre la chaleur d'évaporation de l'eau et la différence de pression entre les deux chambres se déduit de la relation (6) :

$$B = Q/\Delta P = Lm/\Delta P = 5{,}5.10^{-3} L \frac{d^4}{l} \qquad (11)$$

où L est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à la température du thermostat.

[2] Le coefficient d'échange de chaleur A entre la goutte d'eau pure et le boîtier a même expression que dans la méthode originale :

$$A = \frac{Q'}{\Delta T} = \frac{4\pi K r_1 r_0}{r_0 - r_1} + 16\pi r_1^2 T_0^3 \sigma + \frac{2ks_1}{l_1} \qquad (12)$$

où : r_0 est le rayon de la chambre, r_1 celui de la goutte.

K le coefficient de conductibilité thermique de la vapeur contenue dans la chambre.

σ la constante de Stefan, relative aux pertes par rayonnement.

k le coefficient de conduction thermique des métaux constituant le thermocouple sur lequel est déposée la goutte.

s_1 et l_1 la section et la longueur des fils du thermocouple.

et la masse de vapeur qui s'écoule alors par seconde se réduit à :

$$m_e = m_i \frac{A/B}{A/B + \beta P_0} \cdot \qquad (14)$$

Vérification expérimentale. — Pour confirmer les résultats de cette étude, nous avons construit un appareil présentant les caractéristiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} l = 0,5 \text{ cm.} & d = 0,01 \text{ cm.} \\ k = 0,054 \text{ (fils de manganine et de constantan)} & \\ s_1 = \pi(0,0025)^2 & l_1 = 0,7 \\ r_0 = 0,5 \text{ cm.} & r_1 = 0,07 \text{ cm.} \end{array} \right.$$

D'autre part, nous avons à 20° C :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \\ K = 4,3 . 10^{-5} \\ \beta = 62,2 . 10^{-3} \\ \sigma = 0,9 . 10^{-12} \end{array} \right.$$

Le coefficient A, défini par la relation (12), est alors :

$$A = \frac{Q'}{\Delta T} = 5,3 . 10^{-5}.$$

Le coefficient B, donné par la formule (11), a pour valeur :

$$B = \frac{Q}{\Delta P} = 5,5 . 10^{-3} \, L \frac{d^4}{l} = 6,5 . 10^{-8}.$$

Enfin, $P_0 = 1,74 \times 13,6 \times 980 = 2,3 . 10^4$ baryes et la formule (10) devient numériquement :

$$\Delta T = \frac{\Delta P_0}{A/B + \beta P_0} = \frac{\Delta P_0}{0,81 + 1,45} \, 10^{-3}$$

Un abaissement de tension de vapeur $\Delta P_0 = 0,001 \, P_0 = 23,2$ baryes, détermine une différence de température de $\Delta T = 0°01$.

Description. — La figure 18 représente le dispositif utilisé. Au centre des chambres C_1 et C_2 se trouvent les soudures s_1 et s_2 du thermocouple. La conduite capillaire est figurée en P. Pour mettre en place les gouttes, on dévisse les pièces P_1 et P_2.

On dispose ensuite un peu de vacoplast dans les gorges r_1 et r_2 pour assurer l'étanchéité. L'air est rapidement évacué et le dispositif est immergé dans le thermostat dont la température est maintenue constante à 0°002 près.

Le galvanomètre à cristal muni du cadre couplé utilisé pour les mesures a une sensibilité de $9 . 10^{-9}$ V/mm./m. Il est étalonné directement en degrés : 1 mm. de la règle graduée placée à 118 cm. correspond à une différence de $2 10^{-4}$ degré entre les deux soudures du thermocouple.

La courbe C, sur la figure 19, représente, en fonction du temps, les valeurs de ΔT obtenues avec une goutte d'eau lourde de concentration 0,007 en molécules D_2O ; la valeur calculée pour ΔT (0°01) est représentée par la droite D.

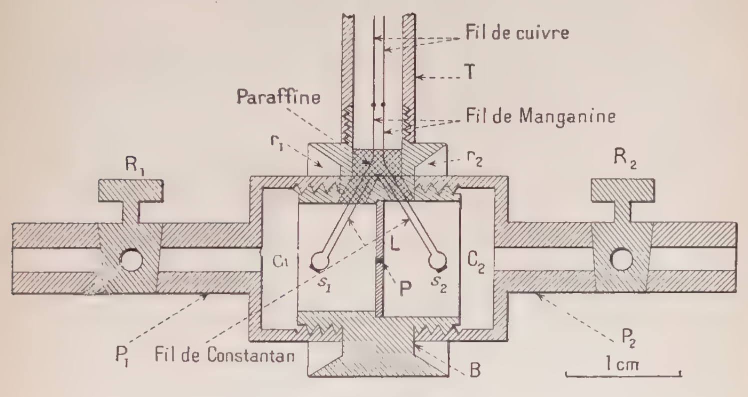


Fig. 18.

L'amélioration des conditions expérimentales doit permettre de se rapprocher davantage encore des résultats de l'étude théorique. Mais déjà, si on compare la courbe C à la courbe C′ obtenue dans les mêmes conditions avec le dispositif original (fig. 19), on peut se

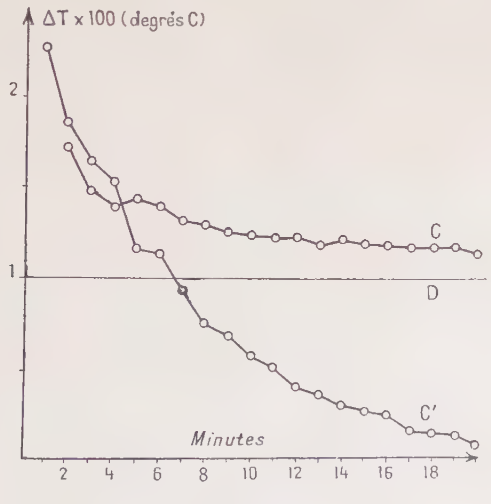


Fig. 19.

rendre compte que cette méthode constitue un perfectionnement susceptible d'étendre le domaine d'application de la micro-méthode thermoélectrique de Hill-Baldes.

CONCLUSIONS

On peut mesurer aujourd'hui avec les lampes électromètres et les amplificateurs électroniques des courants continus de l'ordre de 10^{-18} ampère correspondant au passage d'environ trente électrons par seconde. Ces amplificateurs tendent à se substituer aux galvanomètres sensibles dans les circuits de résistance électrique élevée.

Cependant, les galvanomètres à cadre mobile conservent toute leur valeur pour la mesure des tensions électriques faibles. Les difficultés de réalisation des galvanomètres sensibles à la tension sont sérieuses, mais nous avons exposé des méthodes nouvelles propres à les surmonter. Nous avons atteint avec un galvanomètre robuste une sensibilité de $9 \cdot 10^{-9}$ volt/mm./1 m. en réduisant artificiellement le couple directeur de l'équipage et l'amortissement électromagnétique.

Ces galvanomètres sont particulièrement précieux en Physique Biologique. Nous les avons utilisés pour préciser les conditions électriques d'apparition de la galvanonarcose et pour étudier deux nouveaux dispositifs pour la mesure des pressions osmotiques. Les manifestations discrètes de l'activité électrique ou métabolique des cellules vivantes peuvent souvent être détectées grâce aux faibles différences de potentiel qu'elles déterminent.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ayrton, Mather, Sumpner. — *Proc. Phys. Soc.*, 1890, **10**, 393.
2. J. Bernamont. — *Ann. de Phys. Paris*, 1937, **7**, 71.
3. British Scient. Inst. Res. Assoc., 1924, **R 29**.
4. H. B. Brooks. — Bur. Stand. J. Res., 1930, **4**, 297.
5. A. Christy. — *Rev. of Sc. Inst.*, 1936, **7**, 93.
6. F. Combes. — Dipl. Et. Sup. Toulouse, 1942.
7. F. W. Constant. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 441.
8. J. Coursaget. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 673.
9. M. Deprez. — *Lum. Elect.*, 1881, **4**, 310.
10. Deprez, d'Arsonval. — *C. R. Acad. Sc.*, 1882, **94**, 1342.
11. Hill, Downing. — *J. Sc. Inst.*, 1925, **2**, 255.
12. Hill, Downing. — *J. Sc. Inst*, 1926, **3**, 335.
13. A. C. Downing. — *J. Sc. Inst.*, 1935, **11**, n° 9.
14. A. C. Downing. — *Sc. Inst. et Phys. Ind.*, 1948, **25**, 230.

15. G. Dupouy. — *Ann. de Phys. Paris*, 1931, **15**, 495.
16. G. Dupouy. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 1290.
17. F. A. Firestone. — *Rev. of Sc. Inst.*, 1932, **3**, 163.
18. D. H. Follett. — *Nature*, 1935, **135**, 187.
19. M. Fouretier. — (Conférence) App. de mesure, 1943, **1**, 43.
20. Fournier — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **227**, 833.
21. General Electric Co. — CDM-1, CDM-2, 1947.
22. A. V. Hill. — *J. Sc. Inst.*, 1931, **8**, 262.
23. A. V. Hill. — *J. Sc. Inst.*, 1934, **11**, 246.
24. A. V. Hill. — *Nature*, 1934, **134**, 289.
25. A. V. Hill. — *J. Sc. Inst.*, 1935, **12**, 91.
26. A. V. Hill. — *Proc. Physiol. Soc.*, 1938, **92**, 43P.
27. A. V. Hill. — *J. Sc. Inst.*, 1948, **25**, 225.
28. E. Hochard. — *Thèse Paris*, 1935.
29. G. Ising. — *Phil. Mag.*, 1926, **1**, 827.
30. G. Ising. — *Annalen der Physik*, 1932, **14**, 755.
31. W. Jæger. — *Zeit. für Instrumentenkunde*, 1903, **23**, 261.
32. W. Jæger. — *Zeit. für Instrumentenkunde*, 1903, **23**, 353.
33. J. H. Jeffree. — *Phil. Mag.*, 1932, **14**, 360.
34. R. V. Jones. — *J. Sc. Inst.*, 1934, **11**, 302.
35. P. E. Klopsteg. — *Phys. Rev.*, 1916, **7**, 633.
36. P. E. Klopsteg. — *Phys. Rev.*, 1916, **8**, 195.
37. Mather. — *Proc. Phys. Soc.*, 1890, **10**, 326.
38. M. Michel. — *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **189**, 1257.
39. W. J. H. Moll. — *Proc. Phys. Soc.*, 1923, **35**, 253.
40. Moll, Burger. — *Phil. Mag.*, 1925, **50**, 624.
41. Navier. — Cours Ecole des Ponts et Chaussées, 1840.
42. Ornstein, Burger, Taylor, Clarkson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A **115**, 391.
43. Pompeo, Penther. — *Rev. Sc. Inst.*, 1942, **13**, 218.
44. Pyle, Lindley. — *Phys. Rev.*, 1915, **6**, 446.
45. R. Saporte. — Dipl. Et. Sup. Phys., Toulouse, 1942.
46. O. H. Schmitt. — *J. Sc. Inst.*, 1938, **15**, nº 7.
47. Von Smoluchowsky. — *Phys. Zeits.*, 1912, **13**, 1069.
48. J. Strong. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 180.
49. M. Surdin. — *Journal de Phys.*, 1949, **10**, 253.
50. G. A. Van Lear. — *Rev. Sc. Inst.*, 1933, **4**, 21.
51. V. Voss. — *J. Sc. Inst.*, 1938, **15**, 26.
52. W. L. Walton. — *J. Sc. Inst.*, 1935, **12**, 115.
53. E. Wenner. — *Bull. Bur. St.*, 1909, **6**, 347.
54. R. S. Whipple. — *J. Sc. Inst.*, 1934, **11**, nº 2.
55. W. P. White. — *Phys. Rev.*, 1904, **19**, 304.
56. W. P. White. — *Phys. Rev.*, 1906, **22**, 371.
57. W. P. White. — *Phys. Rev.*, 1906, **23**, 382.
58. A. G. Worthing. — *Phys. Rev.*, 1915, **6**, 165.
59. F. Zernicke. — *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 1921, **24**, 239.

60. E. Altenkirch. — *Zeitschr. f. gesamte kalte Ind.*, 1912, **19**, 1.
61. d'Arsonval. — *Annales de Phys. et de Chim.*, août 1902.
62. R. Auvergnat. — *Thèse de Sciences*, Toulouse, 1947.

63. Bentner. — *J. Pharmacolog*, 1931, **42**, 258.
64. C. Bounes, L. Bugnard, H. Fishgold et P. Marques. — La galvanonarcose utilisée comme test pharmacologique. Expériences non publiées.
65. E. Gelhorn et J. Régnier. — *La perméabilité en physiologie et en pathologie générale*, Masson, 1938.
66. Lenz. — *Poggendorf Annalen*, 1839, **44**, 342.
67. Peltier. — *Annales de Phys. et de Chim.*, 1834, **56**, 371.
68. R. R. Roepke. — *J. Phys. Chemistry*, 1942, **46**, 359.
69. Scheminzky, Adler, Kraus, Reiffenstuhl, Hradecky et Köllensperger. *Tabulæ Biologicæ*, Pars 2, 1941, **19**, 170.
70. Von Scheminzky et K. Bukatsch. — *Tabulæ Biologicæ*, Pars 2, 1941, **19**, 76.
71. A. Strohl. — *Conductibilité et excitabilité électrique du nerf*, Masson, 1942.
72. Turrettini. — *Bull. Soc. Fr. des Electr.*, 1929, **9**, 1267.
73. J. Tyndall. — *Physiologic. Mag.*, décembre 1852 ; *Bibliothèque universelle de Genève*, 1852, **21**, 317.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA THÉORIE CINÉTIQUE DES SOLIDES

Par André HERPIN
Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — Dans ce travail, nous avons cherché à établir sur des bases sûres la théorie de la conductibilité thermique des solides isolants. On sait que cette conductibilité, au même titre que la dilatation thermique est un phénomène de second ordre, qui dépend des termes d'anharmonicité dans le mouvement des atomes, c'est-à-dire des écarts à la loi de Hooke. Afin de pouvoir pousser la théorie jusqu'au calcul numérique, nous avons dû choisir un modèle de corps solide simple : nous avons utilisé le modèle de Debye-Brillouin (solide homogène par compensation). Nous avons développé son agitation en ondes élastiques *progressives*, puis nous avons calculé le couplage entre les ondes. Afin de connaître mieux le coefficient de couplage, nous avons eu recours à la théorie atomique et à partir des forces interatomiques, nous avons déterminé le potentiel d'anharmonicité, généralisant en passant les relations de Cauchy.

L'étude des couplages entre les ondes nous montre que deux ondes doivent perdre (ou gagner) un quantum d'agitation thermique, une troisième en gagnant (ou en perdant) un. Nous avons étudié en détail ces transferts d'énergie, que nous avons interprétés comme des chocs entre phonons (corpuscules hypothétiques d'agitation thermique), ce qui nous a montré une différence essentielle entre les ondes longitudinales et les ondes transversales, les seuls types de chocs étant :

$$T + T \rightarrow L \qquad \text{et} \qquad T + L \rightarrow L.$$

Nous avons pu alors envisager l'évolution des ondes d'agitation thermique considérées comme un gaz de phonons, et en particulier calculer le temps de relaxation de ces ondes, et par suite leur libre parcours. Nous avons interprété physiquement ce libre parcours comme étant la distance moyenne de cohérence des ondes d'agitation thermique.

Le temps de relaxation, à haute température, est proportionnel à $1/T$. Pour les ondes longitudinales de grande longueur d'onde, il varie comme la quatrième puissance de la longueur d'onde, alors que pour les ondes transversales, il varie comme le carré de la longueur d'onde.

Ayant le libre parcours, il est facile de calculer la conductibilité thermique. On obtient ce résultat assez inattendu que la conductibilité d'un solide *parfait* serait infinie. Ce sont les imperfections du réseau, et en particulier la structure mosaïque, qui créent une conductibilité finie.

CHAPITRE PREMIER

LES ONDES D'AGITATION THERMIQUE

Dans ce premier chapitre, nous allons préciser le modèle de corps solide que nous utiliserons. Nous montrerons tout d'abord que le mouvement moléculaire peut être décomposé en ondes progressives. Dans la théorie classique de l'élasticité, la fréquence est simplement proportionnelle au nombre d'onde, puisque la vitesse de propagation est constante ; ceci reste exact pour les très grandes longueurs d'onde ; mais pour des longueurs d'onde de l'ordre de la distance réticulaire, la vitesse de propagation varie avec la longueur d'onde. Il nous faudra donc choisir une loi de dispersion, assez simple pour permettre des calculs. D'autre part, il est nécessaire de tenir compte de la structure réticulaire, qui se traduit par l'existence des zones de Brillouin. Nous avons adopté une zone à symétrie sphérique, de façon à reproduire en moyenne les propriétés des zones de Brillouin. Nous posséderons ainsi un modèle de corps solide idéal, et ce sont les propriétés de ce modèle que nous étudierons.

1. Energie potentielle macroscopique. — Si l'on veut faire une théorie microscopique rigoureuse d'un corps solide, la première tâche est de déterminer la force d'interaction entre les particules constituantes. Ces forces se traduisent à l'échelle macroscopique par une énergie potentielle qui dépend de l'état de déformation du solide. Ces déformations sont introduites par l'agitation thermique même dans un solide non sollicité par des forces extérieures. Chaque particule constituante est animée d'un mouvement incessant, mouvement qui, dans le cas d'un corps solide, peut être considéré comme une superposition d'ondes ; cette décomposition possède, dans les solides, une réalité qui lui est conférée par la grande corrélation qui existe entre le mouvement des particules voisines.

Considérons un corps solide isotrope, dont nous repérerons les points par les coordonnées. Supposons-le soumis à une déformation caractérisée par le *déplacement* $\mathbf{u}(x_1, x_2, x_3)$. Le carré de la distance de deux points voisins $\mathbf{M}$ et $\mathbf{M}'$ qui, avant déformation, avait pour expression $ds^2 = \mathrm{S}dx_l^2$ devient, après déformation :

$$ds_1^2 = ds^2 + \Delta^2 \qquad \text{avec} \qquad \Delta^2 = \mathrm{SS}e_{hl}dx_h dx_l.$$

Le *tenseur de déformation* e_{hl} est construit de la manière suivante :

$$e_{hl} = \frac{\partial u_h}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_h} + \mathrm{S}\frac{\partial u_m}{\partial x_l}\frac{\partial u_m}{\partial x_h}. \tag{1}$$

Puisque, dans notre théorie, nous voulons tenir compte des écarts à la *loi de Hooke*, il est nécessaire que nous gardions aux déformations leur expression la plus générale (1-1), *compte tenu du terme quadratique* supplémentaire.

Si le corps solide est *isotrope*, et si nous prenons comme état de référence le solide non déformé, l'énergie potentielle est indépendante de l'orientation des axes. Elle ne peut alors dépendre que de combinaisons des déformations, invariantes dans tout changement d'axes. Nous utiliserons les invariants suivants :

$$\begin{cases} \text{Invariant du 1}^{\text{er}}\text{ ordre} & \mathbf{I}_1 = \mathrm{S}e_{hh} \\ \text{Invariant du 2}^{\text{e}}\text{ ordre} & \mathbf{I}_2 = \mathrm{SS}e_{hl}e_{lh} \\ \text{Invariant du 3}^{\text{e}}\text{ ordre} & \mathbf{I}_3 = \mathrm{SSS}e_{hl}e_{lm}e_{mh} \end{cases}$$

En adoptant la définition complète des déformations, on voit que $\mathbf{I}_1$ comporte des termes du premier et du second degré par rapport aux $\partial u_h/\partial x_l$:

$$(2.a) \qquad \mathbf{I}_1 = \mathbf{I}_1' + \mathbf{I}_1'' ; \qquad \mathbf{I}_1' = 2\mathrm{S}\,\frac{\partial u_h}{\partial x_h} ; \qquad \mathbf{I}_1'' = \mathrm{S}\left(\frac{\partial u_h}{\partial x_l}\right)^2 .$$

De même, $\mathbf{I}_2$ comprend des termes du second degré, du troisième degré, et des termes du quatrième degré que nous négligerons :

$$(2.b) \qquad \begin{cases} \mathbf{I}_2 = \mathbf{I}_2'' + \mathbf{I}_2''' + \mathbf{I}_2^{4} \\ \mathbf{I}_2'' = \mathrm{SS}\left(\frac{\partial u_h}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_h}\right)^2 ; \qquad \mathbf{I}_2''' = 4\mathrm{SSS}\,\frac{\partial u_h}{\partial x_l}\,\frac{\partial u_m}{\partial x_h}\,\frac{\partial u_m}{\partial x_l} . \end{cases}$$

Pour $\mathbf{I}_3$ on trouve des termes du troisième degré et des termes d'ordre supérieur que nous négligerons :

$$(2.c) \qquad \mathbf{I}_3 = \mathbf{I}_3''' + \ldots \qquad \mathbf{I}_3''' = \mathrm{SSS}\,\frac{\partial u_h}{\partial x_l}\,\frac{\partial u_l}{\partial x_m}\,\frac{\partial u_m}{\partial x_h} .$$

La densité d'énergie potentielle peut alors s'écrire, en la développant par rapport aux invariants :

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_0 + \frac{\lambda}{4}\,\mathbf{I}_1^2 + \frac{\mu}{8}\,\mathbf{I}_2 + \mathrm{A}\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2 + \mathrm{B}\mathbf{I}_1^3 + \mathrm{C}\mathbf{I}_3$$

soit, en regroupant les termes de différents degrés :

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}_0 + \mathbf{U}_2 + \mathbf{U}_3$$

avec :

$$(3) \quad \mathbf{U}_2 = \frac{\lambda}{4}\,\mathbf{I}_1' + \frac{\mu}{8}\,\mathbf{I}_2'' \quad \text{et} \quad \mathbf{U}_3 = \frac{\lambda}{2}\,\mathbf{I}_1'\mathbf{I}_1'' + \frac{\mu}{8}\,\mathbf{I}_2''' + \mathrm{A}\mathbf{I}_1'\mathbf{I}_2'' + \mathrm{B}\mathbf{I}_1'^3 + \mathrm{C}\mathbf{I}_3''' .$$

Les coefficients ont été choisis de façon à ce que λ et μ coïncident avec les *paramètres de Lamé*. Dans tout ce premier chapitre, nous laisserons de côté les termes du troisième degré que nous retrouverons au chapitre suivant.

2. Décomposition en ondes planes. — Les conditions aux limites pouvant être choisies avec un certain arbitraire, nous admettrons les *conditions cycliques de Born*, afin de faciliter le problème. On suppose que le volume V, de forme cubique, d'arête L, fait partie d'un solide indéfini, dont les propriétés se répètent avec une triple périodicité, la période étant L. Ces conditions se traduisent mathématiquement par :

$$Z(\mathbf{r}) = Z(\mathbf{r} + \mathbf{n}L)$$

Z représentant une propriété physique quelconque, et $\mathbf{n}$ étant un vecteur dont les composantes sont entières.

Elles nous permettent de décomposer le déplacement $\mathbf{u}$ en *série de Fourier* :

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{a}} \mathbf{A_a} e^{-2\pi i(\mathbf{a}.\mathbf{r})} \tag{4}$$

$\mathbf{a}$ étant un vecteur dont les composantes sont des multiples entiers de $1/L$. La réalité du déplacement impose $\mathbf{A_a} = \mathbf{A}^*_{-\mathbf{a}}$.

Posons encore : $\mathbf{a} = \mathbf{k_a}/\Lambda_a$, $\mathbf{k_a}$ étant un vecteur unitaire et Λ_a la longueur d'onde.

Afin de mieux adapter nos notations à la symétrie du phénomène étudié, il est pratique de décomposer le vecteur $\mathbf{A_a}$ suivant ses projections sur la direction de propagation déterminée par $\mathbf{k_a}$ et sur deux axes perpendiculaires $\mathbf{i_a}$ et $\mathbf{j_a}$:

$$\mathbf{A_a} = \sum_{\mathbf{s}=\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{k}} A^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \mathbf{s_a}.$$

La condition de réalité de $\mathbf{u}$ va maintenant imposer :

$$A^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} = A^{\mathbf{s}*}_{-\mathbf{a}}$$

les vecteurs $\mathbf{i_a j_a k_a}$ et $\mathbf{i_{-a} j_{-a} k_{-a}}$ étant opposés.

Les composantes $A^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ sont des fonctions du temps qu'il nous convient de déterminer. Pour cela, nous porterons la décomposition (4) dans l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, et nous n'aurons plus qu'à résoudre les équations de Lagrange correspondantes. On trouve, pour l'énergie cinétique :

$$T = -\frac{\rho V}{2} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{s}} \dot{A}^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \dot{A}^{\mathbf{s}}_{-\mathbf{a}} = \frac{\rho V}{2} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{s}} \dot{A}^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \dot{A}^{\mathbf{s}*}_{\mathbf{a}} \tag{5.a}$$

La sommation sur $\mathbf{a}$ est étendue à toutes les valeurs possibles de $\mathbf{a}$. Mais chaque terme se retrouve deux fois, pour $\mathbf{a}$ et pour $-\mathbf{a}$. On peut regrouper ces deux termes, à condition de ne sommer que

sur la moitié des valeurs de **a**, celles pour lesquelles a_1 est positif, par exemple. Nous indiquerons cette somme ainsi limitée par Σ' :

$$T = M \sum_{\mathbf{a}}' \sum_{\mathbf{s}} \dot{A}^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \dot{A}^{\mathbf{s}*}_{\mathbf{a}}$$

M étant la masse totale du cristal.

Un calcul analogue nous donne pour l'*énergie potentielle :*

$$(5.b) \qquad U = M \sum_{\mathbf{a}}' \sum_{\mathbf{s}} \omega_a^{s2} A^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} A^{\mathbf{s}*}_{\mathbf{a}}$$

les pulsations ω^s_a étant définies par :

$$(6) \qquad \omega^i_a = \omega^j_a = \omega^{\mathrm{T}}_a = \frac{2\pi}{\Lambda_a}\sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \qquad \omega^k_a = \omega^{\mathrm{L}}_a = \frac{2\pi}{\Lambda_a}\sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}.$$

Pour passer facilement à la mécanique quantique, il convient de séparer les variables, de façon à donner une forme canonique à l'énergie. Il nous suffit pour cela d'utiliser comme nouvelles variables les parties réelles et imaginaires des $A^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$:

$$(2\text{-}10) \qquad A^{\mathbf{s}}_a = X^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} + iY^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$$

$X^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ et $Y^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ étant réels. On trouve facilement :

$$(7) \qquad \begin{cases} T = M \sum_{\mathbf{a}}' \sum_{\mathbf{s}} \left[\dot{X}^{\mathbf{s}2}_{\mathbf{a}} + \dot{Y}^{\mathbf{s}2}_{\mathbf{a}}\right] \\ U = M \sum_{\mathbf{a}}' \sum_{\mathbf{s}} \omega_a^{s2}\left[X^{\mathbf{s}2}_{\mathbf{a}} + Y^{\mathbf{s}2}_{\mathbf{a}}\right] \end{cases}$$

La solution en *mécanique classique* est immédiate. On a :

$$X^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} = a^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \cos \omega^s_a t + b^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \sin \omega^s_a t$$
$$Y^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} = c^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \cos \omega^s_a t + d^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}} \sin \omega^s_a t$$

$a^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$, $b^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$, $c^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$, $d^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ étant quatre constantes *indépendantes.*

On peut encore mettre le déplacement **u** sous la forme :

$$\mathbf{u} = \sum_a' \sum_s \left\{ B^s_{\mathbf{a}} \cos(\omega^s_a t - 2\pi\mathbf{ar} + \varphi^s_{\mathbf{a}}) + C^s_{\mathbf{a}} \cos(\omega^s_a t + 2\pi\mathbf{ar} + \varphi'^s_{\mathbf{a}}) \right\} \mathbf{s}_{\mathbf{a}}$$

en faisant apparaître les *ondes progressives.*

$B^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$, $C^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$, $\varphi^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ et $\varphi'^{\mathbf{s}}_{\mathbf{a}}$ sont encore des constantes *indépendantes.* Mais nous pouvons profiter de cette circonstance pour redonner au vecteur **a** son véritable caractère de vecteur de propagation, et considérer

le second terme de (2-13) comme une onde se propageant dans la direction $-\mathbf{a}, \mathbf{s}$. On peut alors rétablir la sommation sur *toutes les valeurs de* $\mathbf{a}$.

$$\mathbf{u} = \sum\sum \mathbf{s_a} B_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}} \cos\left(\omega_a^s t - 2\pi \mathbf{ar} + \varphi_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}}\right). \tag{8}$$

Cette même possibilité d'analyser le mouvement d'agitation en *ondes progressives* se trouvera en mécanique quantique, à condition toutefois de choisir judicieusement les nombres quantiques caractérisant les divers états de mouvement.

3. Quantification des ondes d'agitation thermique. — Pour passer de la mécanique classique à la mécanique quantique, il suffit de remplacer, dans l'hamiltonien $\mathcal{H} = T + U$, les variables classiques par les opérateurs correspondants. Le problème est *dégénéré.* Pour les ondes longitudinales, la *dégénérescence est double.* Elle correspond aux deux sens de propagation inverses sur une même direction. C'est une dégénérescence essentielle, caractéristique de tous les problèmes de propagation. Elle a été étudiée en détail par L. Brillouin dans un travail que nous suivons de très près. Pour les ondes transversales, la dégénérescence est *quadruple*, ce qui se comprend aisément si l'on remarque que les directions $\mathbf{i}$ et $\mathbf{j}$ ont été choisies arbitrairement, ce qui double la dégénérescence précédente. Dans un cristal, la quadruple dégénérescence disparaît, et, pour chaque type d'onde, nous avons simplement la double dégénérescence essentielle. C'est pourquoi nous n'étudierons que cette dernière.

Dans ces conditions, nous trouvons que l'hamiltonien est la somme d'hamiltoniens partiels, chacun de ceux-ci étant attaché à un seul type d'onde se propageant suivant une direction :

$$H_{op} = \sum_{\mathbf{a}}{}' \sum_{s} (H_{\mathbf{a}}^{s})_{op}. \tag{9}$$

La fonction d'onde attachée à un état de mouvement sera donc le produit de fonctions d'onde partielles :

$$\psi = \prod_{\mathbf{a}}{}' \prod_{s} \psi_{\mathbf{a}s}. \tag{10}$$

Cette décomposition de l'hamiltonien, qui entraîne la forme (10) de la fonction d'onde, correspond au fait que les ondes sont *complètement indépendantes.* Chacune de ces fonctions d'onde partielles satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$(H_{\mathbf{a}s})_{op}\psi_{\mathbf{a}s} = E_{\mathbf{a}s}\psi_{\mathbf{a}s}. \tag{11}$$

On trouve que les solutions régulières, uniformes, à carré sommable satisfaisant à cette équation sont :

$$\Psi = \sqrt{\frac{n!}{\pi(n+l)!}}\, e^{im\theta} e^{-\frac{1}{2}\rho^2} \rho^l L_n^{(l)}(\rho^2) \qquad l = |\, m \,| \tag{12}$$

ρ et θ étant des variables angulaires réduites :

$$\operatorname{tg} \theta = X/Y \qquad \rho^2 = (\omega M/\hbar)(X^2 + Y^2) \tag{13}$$

n un entier positif et m un entier quelconque tel que $|\, m \,| \leqslant n$.

$L_n^{(l)}(u)$ est un polynôme de Laguerre (Nous avons supprimé les indices **a** et **s** pour ne pas alourdir). L'énergie totale a pour expression :

$$E = \sum_{\mathbf{a}}' \sum_{s} (2n_{\mathbf{as}} + l_{\mathbf{as}} + 1)\hbar\omega_{as}. \tag{14}$$

Il est important de calculer les éléments de la matrice représentant le déplacement **u**.

Etant données les relations d'orthogonalité auxquelles satisfont les polynômes de Laguerre, les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux qui correspondent à une variation des nombres quantiques attachés à une seule onde, définie par **as** par exemple. Nous n'aurons donc que des éléments de matrice de la forme :

$$(n_{\mathbf{as}} m_{\mathbf{as}} \mid \mathbf{u} \mid n'_{\mathbf{as}} m'_{\mathbf{as}})$$

tous les autres nombres quantiques restant inchangés.

On obtient la décomposition en ondes progressives en prenant comme nouveaux nombres quantiques :

$$\begin{cases} n_{\mathbf{as}} = n & n_{-\mathbf{as}} = n + l & \text{si } m > 0 \\ n_{\mathbf{as}} = n + l & n_{-\mathbf{as}} = n & \text{si } m < 0. \end{cases} \tag{15}$$

On obtient ainsi :

$$\begin{cases} (n_{\mathbf{as}}, n_{-\mathbf{as}} \mid A_{\mathbf{a}}^s \mid n_{\mathbf{as}} + 1, n_{-\mathbf{as}}) = (\hbar/M\omega_a^s)^{1/2} . e^{i\omega_a^s t} \sqrt{n_{\mathbf{as}} + 1} \\ (n_{\mathbf{as}}, n_{-\mathbf{as}} \mid A_{\mathbf{a}}^s \mid n_{\mathbf{as}}, n_{-\mathbf{as}} - 1) = (\hbar/M\omega_a^s)^{1/2} . e^{-i\omega_a^s t} \sqrt{n_{-\mathbf{as}}} \end{cases} \tag{16}$$

4. **Le spectre de vibration.** — La théorie, telle que nous l'avons développée jusqu'à présent, est applicable à un corps solide homogène et *continu*. Pour tenir compte de la structure atomique du solide, il est nécessaire que nous introduisions des hypothèses supplémentaires. En premier lieu, la *structure réticulaire* du solide implique une limitation du vecteur d'onde **a** qui doit être intérieur à une surface polyédrique appelée *première zone*.

Mais nous ne pouvons pas utiliser ces zones polyédriques, qui ne correspondent pas à la structure isotrope de notre modèle. Pour retrouver la *symétrie sphérique*, il est nécessaire que nous prenions la valeur moyenne, en considérant qu'elle tourne dans toutes les directions de façon à occuper toutes les positions possibles. C'est tout simplement la *méthode de moyenne de Voigt* adaptée à ce problème.

A cet effet, nous avons calculé le nombre de vibrations propres dont le nombre d'onde (a) est compris entre a et $a + da$, soit $N(a)da$, dans le cas d'un réseau cubique. La figure 1 représente la variation

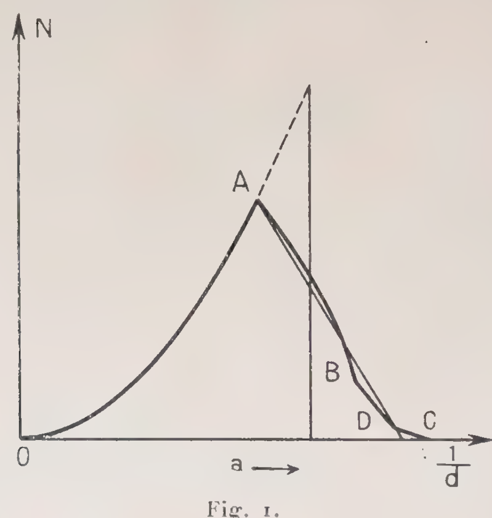


Fig. 1.

de $N(a)$ avec a. Tel serait *le spectre de vibration en fonction du nombre d'onde*, dans le cas d'un réseau cubique simple. Pour un autre réseau que le réseau cubique simple, le spectre serait un peu différent, cependant ses caractères essentiels seraient conservés. Nous aurons toujours la croissance parabolique jusqu'à une valeur limite puis une décroissance plus ou moins rapide et plus ou moins régulière, suivant le type de réseau.

Pour simplifier, nous avons supposé que $N(a)$ croissait comme a^2 jusqu'à une valeur a_0, puis décroissait linéairement, s'annulant pour $a = a_1 = xa_0$. Cette loi empirique est une amélioration notable par rapport à la théorie de Debye, dont le spectre est représenté sur la figure 1.

Interprétons maintenant ce spectre en vue de son application à

notre théorie. On peut dire qu'avec les hypothèses de Debye, le nombre moyen d'oscillations propres d'un certain type dont le vecteur d'onde est situé dans un élément de volume $d\tau$ de l'espace réciproque est $Vd\tau$. Avec nos hypothèses, ce nombre est seulement :

$$dN(a) = p(a)Vd\tau \tag{17}$$

$p(a)$ étant une fonction égale à l'unité si a est inférieur à a_0 et qui, pour a supérieur à a_0, a pour expression :

$$p(a) = (a_0^2/a^2)(a_1 - a)/(a_1 - a_0). \tag{18}$$

5. **Formule de dispersion.** — Dans tout ce qui précède, nous n'avons modifié en rien les propriétés dynamiques de notre modèle, qui restent celles d'un solide isotrope. Or, celles d'un réseau cristallin sont fort différentes, et nous serons obligés de modifier notre modèle, afin d'introduire la *dispersion de la vitesse de propagation* des ondes élastiques. Cette dispersion a fort bien été mise en évidence dans les expériences de Laval sur la diffusion des rayons X par les ondes d'agitation thermique. Les résultats des expériences montrent que, dans la plupart des cas, on peut se contenter d'une loi de dispersion grossière que l'on obtient théoriquement en ne faisant intervenir que les forces d'interaction entre les ions voisins. Nous sommes donc ramenés à la propagation d'une onde sur une *chaîne linéaire, en ne tenant compte que des premiers voisins*. On sait que dans ce cas, la pulsation est déterminée par l'équation : $\omega = \Omega_0 . \sin | \pi ad |$.

D'où la *loi de dispersion* dite *sinusoïdale* :

$$W = W^{\infty} \frac{\sin(\pi ad)}{\pi ad}. \tag{19}$$

La *vitesse de groupe* des ondes élastiques est alors donnée par la formule $U = W^{\infty} \cos(\pi ad)$. Cette vitesse de groupe, à laquelle on peut assimiler la *vitesse de propagation de l'énergie*, est égale *à la vitesse de phase* W pour les grandes longueurs d'onde, et *s'annule lorsque le vecteur d'onde atteint la limite de la zone.*

Mais, avant d'adopter définitivement la dispersion sinusoïdale nous avons cherché si notre modèle nous permettait d'utiliser cette loi de dispersion sans modifications. En effet, même si pour toutes les ondes la dispersion est sinusoïdale, le fait que les nombres d'onde limite s'échelonnent entre a_0 et a_1, produit une modification dans la valeur moyenne de la vitesse de propagation. En effectuant le calcul de $\overline{W}$ on trouve que la différence entre cette valeur moyenne et la vitesse calculée d'après la formule (19) est petite.

CHAPITRE II

INTERACTIONS ENTRE LES ONDES ÉLASTIQUES

Nous avons vu au chapitre précédent que les ondes d'agitation thermiques étaient indépendantes, à l'approximation utilisée. Mais, dans un solide, les forces interioniques ne se réduisent pas aux forces harmoniques. Si on pousse le développement plus loin, il va apparaître des *forces anharmoniques* qui permettent le *transfert d'énergie entre les ondes*, ce que nous allons montrer sur un exemple très simple. Soit un solide dans lequel se propagent des ondes. L'équation du mouvement est :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left[(\lambda + 2\mu)\frac{\partial u}{\partial x} + J\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right]$$

J étant le coefficient de la force d'anharmonicité. Supposons qu'à l'origine on impose un déplacement de la forme :

$$u(x = 0) = A_1 \cos \omega_1 t + A_2 \cos \omega_2 t$$

et cherchons le déplacement en x. On trouve facilement :

$$(20)\left\{\begin{aligned} u(x, t) = {} & A_1 \cos(\omega_1 t - 2\pi a_1 x) + A_2 \cos(\omega_2 t - 2\pi a_2 x) \\ & + x \cdot \frac{\pi^2 J}{W^2} \cdot \{ a_1^2 A_1^2 \cos(\omega_1 t - 2\pi a_1 x) + a_2^2 A_2^2 \cos(\omega_2 t - 2\pi a_2 x) \\ & + a_1 a_2 A_1 A_2 [\cos[(\omega_1 + \omega_2)t - 2\pi(a_1 + a_2)x] \\ & + \cos[(\omega_1 - \omega_2)t - 2\pi(a_1 - a_2)x]]\}. \end{aligned}\right.$$

Il y a déformation de l'onde, et nous voyons apparaître des ondes de fréquence $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 \pm \omega_2$. Il y a donc *transfert d'énergie* entre les différentes ondes. Trois ondes ainsi couplées doivent satisfaire à $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

Mais, pour obtenir la solution (20), nous avons tenu compte de ce que $\sin[(\omega_1 + \omega_2)t - 2\pi(a_1 + a_2)x]$ est une solution de l'équation linéaire de propagation, ce qui est évident, puisque la vitesse de propagation est constante.

Mais, il n'en serait plus de même si nous supposions que la vitesse de propagation dépendait de la fréquence. Il faudrait alors imposer, en plus, la condition : $a_1 + a_2 = a_3$.

Il est très facile de généraliser ces résultats à des ondes se propageant dans l'espace. Les seules ondes ω_3 que l'on puisse obtenir par combinaison de deux ondes ω_1 et ω_2 doivent satisfaire, en plus de $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ à la relation $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3$.

Ces relations se retrouveront exactement dans l'étude du couplage

en mécanique ondulatoire, et seront interprétées comme les relations de *conservation de l'énergie* et de la *quantité de mouvement.*

6. L'énergie d'anharmonicité. — A. — Théorie macroscopique. — Nous avons vu au chapitre précédent (§ 1) qu'on pouvait introduire dans l'énergie potentielle des termes du troisième degré par rapport aux $\frac{\partial u_l}{\partial x_h}$. L'origine de ces termes est double. Nous avons tout d'abord ceux qui proviennent de la *non-linéarité du tenseur de déformation.* Nous avons, d'autre part, les termes anharmoniques proprement dits, dus à la *non-linéarité des forces interioniques.* L'ensemble de ces termes a pour expression, avec les notations du § 1 :

$$(21) \qquad \mathbf{U}_3 = \frac{\lambda}{2} \mathbf{I}_1' \mathbf{I}_1'' + \frac{\mu}{8} \mathbf{I}_2''' + A \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2'' + B \mathbf{I}_1'^3 + C \mathbf{I}_3'''.$$

Nous allons maintenant utiliser le développement du déplacement $\mathbf{u}$ en ondes planes, pour faire apparaître directement le *coefficient de couplage entre les ondes.*

On calcule sans difficulté les 5 expressions du troisième degré figurant dans (8-1). Cherchons le coefficient du terme $A_{\mathbf{a}}^{s} A_{\mathbf{a}'}^{s'} A_{\mathbf{a}''}^{s''}$. Ce coefficient est la somme de 6 termes obtenus par permutation de $\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''$. Nous allons regrouper ces 6 termes en un seul. Mais si nous voulons garder l'indépendance des sommations sur $\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''$ il nous faudra diviser ce coefficient par 6, car, dans la sommation, chaque terme se retrouvera encore 6 fois. Cela revient à *symétriser les coefficients.* Nous trouvons ainsi *l'expression générale de la densité d'énergie du troisième ordre :*

$$(22) \qquad \mathbf{U}_3 = 8\pi^3 i \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} \sum_{\mathbf{a}''} \sum_{s} \sum_{s'} \sum_{s''} V_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''}^{ss's''} \frac{A_{\mathbf{a}}^{s} A_{\mathbf{a}'}^{s'} A_{\mathbf{a}''}^{s''}}{\nu_a \nu_{a'} \nu_{a''}} e^{-2\pi i(\mathbf{a}+\mathbf{a}'+\mathbf{a}'')\mathbf{r}}.$$

Le coefficient $V_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''}^{ss's''}$ symétrique par rapport aux 3 couples d'indice, a pour expression :

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} V_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''}^{ss's''} = {} & \frac{\lambda}{3} [(\mathbf{k}\mathbf{s})(\mathbf{k}'\mathbf{s}'')(\mathbf{k}''\mathbf{s}') + 2 \text{ termes par p. C.}] \\ & + \frac{\mu}{12} \{ (\mathbf{s}'\mathbf{s}'')[(\mathbf{s}\mathbf{k}')(\mathbf{k}\mathbf{k}'') + (\mathbf{s}\mathbf{k}'')(\mathbf{k}\mathbf{k}')] + 2 \text{ termes} \} \\ & + \frac{4A}{3} \{ (\mathbf{k}\mathbf{s})[(\mathbf{k}'\mathbf{k}'')(\mathbf{s}'\mathbf{s}'') + (\mathbf{s}'\mathbf{k}'')(\mathbf{s}''\mathbf{k}')] + 2 \text{ termes} \} \\ & + 8B(\mathbf{s}\mathbf{k})(\mathbf{s}'\mathbf{k}')(\mathbf{s}''\mathbf{k}'') \\ & + C[(\mathbf{k}\mathbf{s}')(\mathbf{k}'\mathbf{s}'')(\mathbf{k}''\mathbf{s}) + (\mathbf{k}\mathbf{s}'')(\mathbf{k}'\mathbf{s})(\mathbf{k}''\mathbf{s}')]. \end{aligned} \right.$$

Pour passer de la densité d'énergie $\mathbf{U}_3$ au potentiel d'interaction U_3, il suffit d'intégrer $\mathbf{U}_3$ dans tout le volume V. L'intégrale, qui ne porte

que sur l'exponentielle est nulle, sauf si $\mathbf{a} + \mathbf{a}' + \mathbf{a}'' = 0$, auquel cas elle est égale à V. Le potentiel U_3 va donc être :

$$(24) \qquad U_3 = 8\pi^3 \iota \overline{\sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} \sum_{\mathbf{a}''}} \sum_{\mathbf{s}} \sum_{\mathbf{s}'} \sum_{\mathbf{s}''} V_{\mathbf{aa}'\mathbf{a}''}^{\mathbf{ss}'\mathbf{s}''} \frac{A_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}} A_{\mathbf{a}'}^{\mathbf{s}'} A_{\mathbf{a}''}^{\mathbf{s}''}}{\Lambda_a \Lambda_{a'} \Lambda_{a''}}$$

le signe placé au-dessus du signe somme signifiant que la sommation ne doit être étendue qu'aux triplets satisfaisant à la relation $\mathbf{a} + \mathbf{a}' + \mathbf{a}'' = 0$.

On voit sur (24) que chaque terme de couplage est le produit d'un facteur cinématique par un facteur dynamique. Le *coefficient cinématique de couplage* $V_{\mathbf{aa}'\mathbf{a}''}^{\mathbf{ss}'\mathbf{s}''}$ ne dépend que des constantes élastiques du solide et des caractères cinématiques de chaque onde (direction de propagation et polarisation). C'est une *forme linéaire* par rapport aux divers vecteurs qui y figurent.

Le *facteur dynamique*, également *sans dimension*, est le produit des *trois amplitudes réduites* $A_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}}/\Lambda_a$. C'est par l'intermédiaire de ce facteur que nous verrons apparaître dans le couplage les propriétés dynamiques des ondes. Remarquons encore que le facteur cinématique est vectoriel, alors que le facteur dynamique est scalaire.

B. — Théorie moléculaire. — Avant d'aller plus loin dans notre théorie, nous voudrions comparer l'énergie potentielle U_3, obtenue à partir de l'hypothèse d'un milieu continu isotrope avec les résultats fournis par la théorie moléculaire des corps solides. Cette étude nous donnera le moyen d'évaluer les coefficients A, B, C dont la détermination demeure assez peu certaine.

Considérons pour cela un solide idéal formé d'ions placés aux nœuds d'un réseau cubique simple. Chaque nœud du réseau sera défini par le vecteur $\mathbf{n}$ dont les composantes sont entières. La distance de deux nœuds $\mathbf{n}$ et $\mathbf{n}'$ est $(n - n')d$. L'énergie potentielle mutuelle des ions $\mathbf{n}$ et $\mathbf{n}'$ sera $\varphi_{\mathbf{nn}'}$. Si les forces interioniques sont des *forces centrales*, nous aurons :

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{nn}'} = \varphi_0(\mathbf{n},\mathbf{n}') &+ \mathop{\mathrm{S}}_{h} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_h}\right)_{r=r_{\mathbf{nn}'}} (v_h(\mathbf{n}') - v_h(\mathbf{n})) \\ &+ \frac{1}{2} \mathop{\mathrm{S}}_{h,l} \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_h \partial x_l}\right)_{r_{\mathbf{nn}'}} (v_h(\mathbf{n}') - v_h(\mathbf{n}))(v_l(\mathbf{n}') - v_l(\mathbf{n})) \\ &+ \frac{1}{6} \mathop{\mathrm{S}}_{h,l,m} \left(\frac{\partial^3\varphi}{\partial x_h \partial x_l \partial x_m}\right)_{r_{\mathbf{nn}'}} [v_h(\mathbf{n}') - v_h(\mathbf{n})][v_l(\mathbf{n}') - v_l(\mathbf{n})][v_m(\mathbf{n}') - v_m(\mathbf{n})] \end{aligned}$$

En désignant par $\mathbf{v}(\mathbf{n})$ le déplacement de l'atome placé au nœud $\mathbf{n}$ hors de sa position d'équilibre, l'énergie totale du cristal aura pour expression :

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{n} \sum_{n' \neq n} \varphi_{nn'} = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$$

les Φ_i étant développés suivant les puissances croissantes des déplacements. Φ_3 est l'*énergie d'anharmonicité* que nous cherchons. Si nous décomposons le déplacement en *ondes*, nous obtenons :

$$v_h(\mathbf{n}) - v_h(\mathbf{n}') = \sum_{\mathbf{a}} \sum_{s} A^s_{\mathbf{a}} s^h_{\mathbf{a}} (e^{-2\pi\, \mathbf{a} \nu d} - 1) e^{-2\pi i \mathbf{n} \mathbf{a} d}; \quad \nu = n' - n.$$

D'où l'expression du potentiel Φ_3, en fonction des amplitudes des ondes :

$$\Phi_3 = \frac{1}{12} \sum_{\mathbf{n}} \Big\{ \sum_{\nu} \mathop{\mathrm{S}}_{h,l,m} \sum_{s,s',s''} \sum_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''} \left(\frac{\partial^3 \varphi}{\partial x_h \partial x_l \partial x_m} \right) e^{-2\pi i (\mathbf{a} + \mathbf{a}' + \mathbf{a}'') \mathbf{n} d}$$
$$s^h_{\mathbf{a}} s^l_{\mathbf{a}'} s^m_{\mathbf{a}''} A^s_{\mathbf{a}} A^{s'}_{\mathbf{a}'} A^{s''}_{\mathbf{a}''} (e^{-2\pi i d \nu \mathbf{a}} - 1)(e^{-2\pi i d \nu \mathbf{a}'} - 1)(e^{-2\pi i d \nu \mathbf{a}''} - 1) \Big\}.$$

La sommation sur $\mathbf{n}$ ne donne un résultat différent de zéro que si l'on a : $a_i + a'_i + a''_i = 0$, ou $\pm 1/d$.

L'existence des termes $\pm 1/d$ au second membre traduit l'influence de la *structure périodique* du cristal.

En développant le calcul avec l'hypothèse des *forces centrales*, on obtient, après quelques simplifications :

$$\Phi_3 = \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{a}'} \sum_{\mathbf{a}''} \sum_{s} \sum_{s'} \sum_{s''} V^{ss's''}_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''} A^s_{\mathbf{a}} A^{s'}_{\mathbf{a}'} A^{s''}_{\mathbf{a}''}$$

avec :

$$V^{ss's''}_{\mathbf{a}\mathbf{a}'\mathbf{a}''} = \frac{N}{12} \sum_{\nu} \Big\{ \left(\frac{D^2 \varphi}{D r^2} \right)_{r = r_\nu} [(\mathbf{r}_\nu \cdot \mathbf{s}_{\mathbf{a}})(\mathbf{s}'_{\mathbf{a}'} \cdot \mathbf{s}''_{\mathbf{a}''}) + (\mathbf{r}_\nu \mathbf{s}'_{\mathbf{a}'})(\mathbf{s}''_{\mathbf{a}''} \mathbf{s}_{\mathbf{a}})$$
$$+ (\mathbf{r}_\nu \mathbf{s}''_{\mathbf{a}''})(\mathbf{s}_{\mathbf{a}} \mathbf{s}'_{\mathbf{a}'})] + \left(\frac{D^3 \varphi}{D r^3} \right)_{r = r_\nu} (\mathbf{r}_\nu \cdot \mathbf{s}_{\mathbf{a}})(\mathbf{r}_\nu \cdot \mathbf{s}'_{\mathbf{a}'})(\mathbf{r}_\nu \cdot \mathbf{s}''_{\mathbf{a}''}) \Big\}$$
$$\times (e^{-2\pi i d \mathbf{a} \nu} - 1)(e^{-2\pi i d \mathbf{a}' \nu} - 1)(e^{-2\pi i d \mathbf{a}'' \nu} - 1).$$

Les facteurs exponentiels vont faire apparaître une *dispersion*.

C. — Evaluation des coefficients du troisième ordre. — Nous pouvons maintenant comparer les deux expressions que nous avons obtenues du potentiel du troisième ordre, pour retrouver les résultats du continu à partir de la théorie moléculaire, il suffit de supposer que la variation des déformations est faible à l'échelle moléculaire. Il nous faut donc remplacer :

$$v_h(\mathbf{n}') - v_h(\mathbf{n}) \qquad \text{par} \qquad \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{\partial u_h}{\partial x_l} x^l_\nu.$$

Mais notre modèle n'est pas seulement continu, il est également *isotrope*. Pour retrouver cette isotropie, il suffit de prendre la valeur moyenne en faisant tourner les axes dans toutes les directions possibles. En regroupant convenablement les termes, on retrouve les invariants de la déformation, sous la forme (21). Les termes en $\left(\frac{D^2 \varphi}{D r^2} \right)$

nous redonnent les coefficients de Lamé λ et μ qui figurent dans le potentiel du troisième ordre. On obtient :

$$\lambda = \mu = \frac{N}{60} \sum_{\nu} r_{\nu}^{4} \left(\frac{D^2\varphi}{Dr^2}\right)_{r\nu}.$$

En identifiant les coefficients de I_1', I_2'', I_3''' et $I_1'^3$ on obtient les constantes élastiques du troisième ordre A, B et C :

$$C = \frac{N}{12} \frac{1}{105} \sum_{\nu} r_{\nu}^{6} \left(\frac{D^3\varphi}{Dr^3}\right)_{\nu} \tag{25}$$

et :

$$A = \frac{3}{4} C \qquad B = \frac{1}{8} C. \tag{26}$$

La relation (26) nous fournit une *extension des relations de Cauchy aux coefficients du troisième ordre*.

Pour *calculer effectivement* ces coefficients, il faut que nous choisissions une loi de force. La plus simple est d'utiliser le potentiel de *Born-Madelung* :

$$\varphi(r) = -\frac{\gamma e^2}{r}\left[1 - \left(\frac{d}{r}\right)^{n-1} \frac{1}{n-1}\right].$$

γ étant la constante de *Madelung* et n un exposant de l'ordre de 9. On calcule facilement les valeurs suivantes :

pour $n = 9$:	$C = -0,76\,\lambda$	$B = 0,09\,\lambda$	$A = -0,57\,\lambda$
pour $n = 8$:	$C = -0,58\,\lambda$	$B = 0,07\,\lambda$	$A = -0,435\,\lambda$

On voit que ces coefficients ne sont pas négligeables. Leur *signe* et leur *ordre de grandeur* sont corrects. En effet, la théorie de la *dilatation thermique*, qui repose également sur ces termes du troisième ordre, nous donne comme expression du coefficient de dilatation :

$$\alpha = \chi_0 R \cdot \frac{\rho}{M} \cdot Q$$

(R, constante des gaz parfaits ; χ_0 compressibilité ; Q fonction de λ, μ, A, B, C). En utilisant les valeurs que nous venons de calculer, on obtient, pour $n = 8$, $Q = 7,8$ et pour $n = 9$, $Q = 11,3$, alors que les valeurs expérimentales sont comprises entre 6 et 9. Il convient cependant de remarquer que notre modèle simple ne peut donner de résultats très précis. En effet, très peu de substances, même si elles possèdent un réseau simple, satisfont rigoureusement aux relations de Cauchy.

D. — Dispersion des coefficients du troisième ordre. — Après nous avoir servi à déterminer, au moins qualitativement, les paramètres

du 3e ordre A, B, C, l'étude du potentiel Φ_3 nous permet de voir jusqu'à quel point il est licite d'utiliser comme coefficient cinématique de couplage l'expression (24) qui est *indépendante de la longueur d'onde*. La comparaison se fait très facilement dans le cas de la chaîne linéaire auquel nous nous sommes limités. L'anharmonicité se traduit alors par un seul terme que l'on peut écrire :

$$J \frac{AA'A''}{AA'A''} .$$

Le coefficient J, qui est une constante dans la théorie classique, a pour expression, en théorie moléculaire :

$$J = J^{\infty} \frac{\sin \pi ad}{\pi ad} \cdot \frac{\sin \pi a'd}{\pi a'd} \cdot \frac{\sin \pi a''d}{\pi a''d} .$$

La figure 2 représente la variation du rapport J/J^{∞} en fonction de $2\pi ad$, a' étant considéré comme un paramètre. On voit que la *variation* reste *relativement faible*, au maximum de l'ordre de 15 o/o. Etant données les incertitudes qui règnent encore sur les valeurs

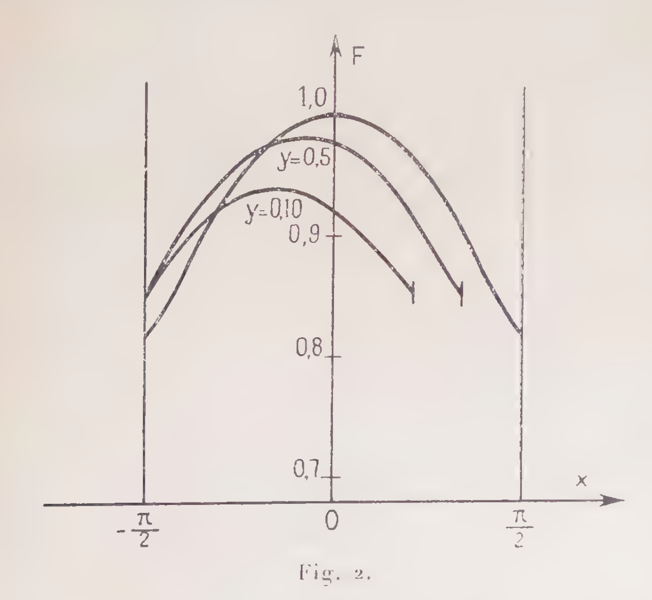


Fig. 2.

de A, B, C, ce résultat montre qu'il est assez normal de négliger la variation des paramètres du troisième ordre avec la fréquence, donc de *considérer les coefficients cinématiques de couplage comme constants*.

7. Les interactions entre les ondes. — De même que, dans la théorie élémentaire classique par laquelle nous avons débuté ce chapitre, la connaissance de la force anharmonique nous avait permis de calculer la quantité d'énergie cédée par deux ondes à une troisième, de même nous allons maintenant pouvoir évaluer les *échanges d'énergie* entre les différentes ondes.

Nous partirons d'un état vibratoire du système donné, et nous évaluerons son évolution au cours du temps par la *méthode de variation des constantes.*

Soit Ψ_p la fonction d'onde attachée à un état vibratoire caractérisé par $n^p_{\mathbf{a}s}$ quanta d'oscillation pour l'onde $(\mathbf{a}s)$, $n^p_{\mathbf{a}'s'}$ quanta pour l'onde $\mathbf{a}'s'$, ... A l'instant initial, la fonction d'onde représentant le système est :

$$\Psi = \sum_p C_p(o)\Psi_p. \tag{27}$$

C'est dire que la probabilité de trouver le système dans l'état vibratoire p est $|C_p(o)|^2$. A un instant t ultérieur, la fonction d'onde sera :

$$\Psi = \sum_p C_p(t)\Psi_p \tag{27'}$$

la signification des $C_p(t)$ étant la même que celle des $C_p(o)$. La fonction d'onde Ψ satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\mathcal{H}_0 + U_3)\Psi.$$

$\mathcal{H}_0$ représentant l'hamiltonien non perturbé et U_3 l'énergie d'anharmonicité. On obtient, en résolvant par approximations successives :

$$\left\{\begin{aligned} |C_q(t)|^2 = {} & |C_q(o)|^2 + \sum_p \frac{(q|U_3|p)}{E_p - E_q}\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_p - E_q)t} - 1\right)C_p(o)C_q^*(o) + q.c. \\ & + \sum_p\sum_r \Bigg\{ \frac{(p|U_3|r)(q|U_3|p)}{E_r - E_p}\left[\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_r - E_q)t} - 1}{E_r - E_q} - \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_p - E_q)t} - 1}{E_p - E_q}\right]C_r(o)C_q^*(o) \\ & + \frac{(p|U_3|q)(q|U_3|r)}{(E_p - E_q)(E_r - E_q)}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(E_p - E_q)t} - 1\right)\left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_r - E_q)t} - 1\right)C_r(o)C_q^*(o) + qc \Bigg\}. \end{aligned}\right. \tag{28}$$

Dans cette expression, nous voyons figurer des produits d'amplitude de probabilité tels que $C_q(o)C_p(o)$. Nous allons grouper les termes de façon à faire apparaître les probabilités elles-mêmes. Dans la première ligne, il ne peut pas exister de tels termes, car la matrice représentant le potentiel perturbateur U_3 a tous ses éléments diagonaux nuls, comme nous le vérifierons ultérieurement. Dans la troi-

sième ligne, nous ferons $r = p$. Les termes correspondants représentent la probabilité pour que le système passe de l'état p à l'état q, ce qui produit une augmentation de $|C_q(t)|^2$. Les termes $q = r$ de la seconde ligne vont au contraire représenter la probabilité pour que le système passe de l'état q à l'état p. Nous obtenons :

$$(29)\quad \left\{ \begin{aligned} |C_q(t)|^2 = |C_q(o)|^2 &+ \sum_p |(p|U_3|q)|^2 2 \cdot \frac{1 - \cos\left(\frac{E_p - E_q}{\hbar} t\right)}{(E_p - E_q)^2} |C_p(o)|^2 \\ &- \sum_p |(p|U_3|q)|^2 2 \frac{1 - \cos\left(\frac{E_p - E_q}{\hbar} t\right)}{(E_p - E_q)^2} |C_q(o)|^2. \end{aligned} \right.$$

Nous n'avons pas écrit l'expression des coefficients des produits d'amplitude de probabilité. En effet, ces termes dépendent des *phases* des amplitudes de probabilité, et par là-même, n'ont pas de signification physique simple. On les élimine facilement en prenant la valeur moyenne, et en supposant qu'il y a indépendance entre les phases des $C_q(o)$. Cette hypothèse correspond à l'hypothèse du chaos moléculaire de la théorie cinétique des gaz. Ici, nous admettons l'*indépendance des phases* des ondes d'agitation thermique. Si nous admettions une relation quelconque entre ces phases, il en résulterait une corrélation supplémentaire entre les oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre, ce qui ne peut évidemment pas être. Les seuls termes de (29) qui apportent une contribution importante sont ceux pour lesquels il y a *résonance*, condition correspondant à la *conservation de l'énergie*. Mais, en réalité, les états d'énergie forment une suite continue. Nous devons donc intégrer, au voisinage de la résonance, sur tous les états pour lesquels l'élément de matrice U_3 n'est pas nul. Le résultat, classique, est le suivant :

$$(30)\quad \left\{ \begin{aligned} |C_q(t)|^2 = |C_q(o)|^2 + t\frac{2\pi}{\hbar}\Big\{ &\sum_p{}^{\star} |(p|U_3|q)|^2 |C_p(o)|^2 \rho_p \\ &- \sum_p{}^{\star} |p|U_3|q)|^2 |C_q(o)|^2 \rho_q \Big\} \end{aligned} \right.$$

ρ_p étant la *densité des états de vibration* au voisinage de l'état p. L'astérisque placé près du signe somme indique que la sommation ne doit être étendue qu'aux états p pour lesquels il y a conservation de l'énergie : $E_p = E_q$.

8. Les probabilités de transition. — La formule générale (30) à laquelle nous sommes parvenus est extrêmement simple à interpréter : la probabilité d'avoir un état q à l'instant t est égale à la probabilité d'avoir ce même état à l'instant zéro augmentée de la probabilité de toutes les transitions d'un état p quelconque à l'état q

et diminuée de la probabilité de toutes les transitions de l'état q à un état p quelconque. Ce raisonnement très simple nous montre que la probabilité de transition de p à q (égale d'ailleurs à la probabilité de transition de q à p) a pour expression :

$$\mathcal{T}(p, q) = \frac{2\pi}{h} \mid (p \mid U_3 \mid q) \mid^2. \tag{31}$$

Il nous est donc nécessaire de calculer les éléments de matrice de U_3. Rappelons que d'après la règle de multiplication des matrices, on a :

$$(p \mid A_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}} A_{\mathbf{a}'}^{\mathbf{s}'} A_{\mathbf{a}''}^{\mathbf{s}''} \mid q) = \sum_r \sum_{r'} (p \mid A_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}} \mid r)(r \mid A_{\mathbf{a}'}^{\mathbf{s}'} \mid r')(r' \mid A_{\mathbf{a}''}^{\mathbf{s}''} \mid q)$$

les seuls éléments de matrice de $A_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}}$ non nuls sont ceux qui correspondent soit à l'émission d'un quantum ($\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$), soit à l'absorption d'un quantum :

$$n_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}r} = n_{\mathbf{a}}^{\mathbf{s}p} \pm 1 \qquad n_{\mathbf{a}'}^{\mathbf{s}'r'} = n_{\mathbf{a}'}^{\mathbf{s}'r} \pm 1 \qquad n_{\mathbf{a}''}^{\mathbf{s}''q} = n_{\mathbf{a}''}^{\mathbf{s}''r'} \pm 1.$$

Pour qu'il y ait conservation de l'énergie, il est nécessaire qu'un quantum soit émis, deux autres quanta étant absorbés, ou inversement. Supposons, pour fixer les idées, que l'onde ($\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$) perde un quantum, les ondes ($\mathbf{a}'$, $\mathbf{s}'$) ($\mathbf{a}''$, $\mathbf{s}''$) en gagnant chacune un. Nous devons avoir, dans ces conditions :

$$\omega_{\mathbf{as}} = \omega_{-\mathbf{as}} = \omega_{\mathbf{a}'\mathbf{s}'} = \omega_{\mathbf{a}''\mathbf{s}''} ; \qquad \mathbf{a} + \mathbf{a}' + \mathbf{a}'' = 0.$$

Mais rien ne permet de distinguer *a priori* les ondes ($-\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$) et ($\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$), car c'est là une simple question de numérotation. Nous pouvons donc tout simplement remplacer ($-\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$) par ($\mathbf{a}$, $\mathbf{s}$). Nous aurons donc la transition suivante :

$$n_{\mathbf{a}s} \rightarrow n_{\mathbf{a}s} - 1 \qquad n_{\mathbf{a}'s'} \rightarrow n_{\mathbf{a}'s'} + 1 \qquad n_{\mathbf{a}''s''} \rightarrow n_{\mathbf{a}''s''} + 1$$

$$(p \mid U_3 \mid q) = i.8\pi^3 V.\left(\frac{h}{M}\right)^{3/2}.V_{\mathbf{aa'a''}}^{ss's''} \frac{aa'a''}{\sqrt{\omega_{as}\omega_{a's'}\omega_{a''s''}}} \sqrt{n_{\mathbf{a}s}(n_{\mathbf{a}'s'}+1)(n_{\mathbf{a}''s''}+1)} \tag{32}$$

Pour l'élément de matrice correspondant à la transition inverse, il suffit de remplacer le radical par $[(n_{\mathbf{a}s} + 1)n_{\mathbf{a}'s'}n_{\mathbf{a}''s''}]^{1/2}$. Les *probabilités de transition*, dont l'expression générale est (31), ont pour valeur :

$$\frac{4\pi^2 h^2 V^2}{M^3} (V_{\mathbf{aa'a''}}^{ss's''})^2 \frac{aa'.a''}{W_s^a W_{s'}^{a'} W_{s''}^{a''}} \begin{cases} (n_{\mathbf{a}s} + 1)n_{\mathbf{a}'s'}n_{\mathbf{a}''s''} \\ n_{\mathbf{a}s}(n_{\mathbf{a}'.s'} + 1)(n_{\mathbf{a}''s''} + 1). \end{cases} \tag{33}$$

On voit que la probabilité de transition est le produit de 4 termes bien différents : tout d'abord une constante sans intérêt particulier qui, remarquons-le, dépend du volume V envisagé, volume que nous avons choisi arbitrairement. Ensuite nous avons le carré du *coeffi-*

cient cinématique de couplage, que nous avons déjà étudié au début de ce chapitre. Rappelons cependant qu'il ne dépend que de la polarisation des trois ondes **aa**′ et **a**″, ainsi que leur direction de propagation, mais est *indépendant de la fréquence* des ondes $\omega_{as}\omega_{a's'}$ et $\omega_{a''s''}$. Le troisième terme est au contraire un *terme dynamique* qui ne dépend que de la fréquence des trois ondes. Pour des longueurs d'onde suffisamment grandes, W est constant, et ce terme est alors simplement proportionnel à $aa'a''$. Si la longueur d'onde diminue, W diminue également et le facteur dynamique augmente. En utilisant la loi de dispersion sinusoïdale, on trouve sans peine que

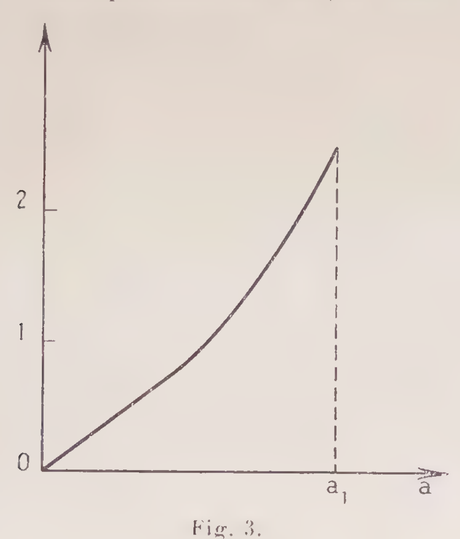


Fig. 3.

chacun des trois termes du facteur dynamique varie comme l'indique la figure 3.

Remarquons encore que les probabilités de transition telles que nous les avons définies par l'équation (33) dépendent encore du volume V considéré ; elles lui sont inversement proportionnelles, ce qui, *a priori*, peut paraître assez curieux. L'explication en est immédiate si l'on considère la forme 30 à laquelle nous étions arrivés au paragraphe précédent, formule que nous n'avons pas encore totalement épuisée. En effet, on y voit apparaître les *densités d'état*. Précisons tout d'abord la signification de ρ_p. Dans une transition, nous partons d'un état vibratoire p et nous arrivons à un état q qui ne diffère de p que par la variation d'une unité des nombres quantiques attachés à trois ondes **a**.s, **a**′s' et **a**″s'', ces trois ondes devant satisfaire aux deux relations :

$$\omega_{as} = \omega_{a's'} + \omega_{a''s''} \qquad \text{et} \qquad \mathbf{a} = \mathbf{a}' + \mathbf{a}''.$$

Par la suite, nous aurons essentiellement à étudier le comportement d'une onde déterminée, $\mathbf{a}.s$ par exemple. L'ensemble des états p tels que, dans la transition $p \rightarrow q$ l'onde $\mathbf{a}s$ voit son nombre de quanta augmenter d'une unité, alors que deux ondes $\mathbf{a}'s'$ et $\mathbf{a}''s''$ perdent chacune un quantum, s'obtient en étudiant la variation des vecteurs $\mathbf{a}'$ et $\mathbf{a}''$, $\mathbf{a}$ restant fixe. Il est bien évident que les extrémités des deux vecteurs $\mathbf{a}'$, $\mathbf{a}''$ se déplacent sur deux surfaces Σ' et Σ'', dans l'espace réciproque.

Les vecteurs pour lesquels il n'y a plus conservation de l'énergie qu'à ΔE près se trouvent dans un élément de volume voisin de Σ', $\Delta\tau$.

Le nombre d'états vibratoires tels que $\mathbf{a}'$ satisfasse à cette condition est $V\Delta\tau$, V étant le volume du solide. D'où la densité des états d'énergie :

$$\rho_p = V . \Delta\tau / \Delta E.$$

Il ne nous reste plus qu'à calculer le petit volume de l'espace réciproque. Un calcul élémentaire montre que :

$$\Delta\tau = dS' \frac{\Delta E}{h} a' \cos \alpha' \Big/ \left(a' \frac{\partial \omega_{a's'}}{\partial a'} - a'' \frac{\partial \omega_{a''s''}}{\partial a''} \cos (\mathbf{a}'\mathbf{a}'') \right)$$

α' étant l'angle que fait $\mathbf{a}'$ avec la normale à Σ' et dS' l'élément de surface de Σ'. Mais si l'on se souvient que $\partial\omega_{a's'}/\partial a'$ n'est pas autre chose que la vitesse de groupe $U_{s'a'}$, multipliée par 2π, on obtient pour ρ l'expression très simple suivante :

$$\rho_p = \frac{V}{h} \cdot \frac{dS' \cos \alpha'}{D_{s'a''}(\mathbf{a}', \mathbf{a}'')} \cdot p(a')p(a'')$$

$$D_{s's''} = a' U_{a's'} - a'' U_{a''s''} \cos (\mathbf{a}', \mathbf{a}'').$$

On voit sur cette formule apparaître le volume qui va venir compenser le terme $\frac{1}{V}$ que nous avons trouvé dans l'expression de la probabilité de transition. On peut dire que, si le volume est très grand, la probabilité de transition d'un état à un autre état bien déterminé est effectivement très petite ; mais comme il existe un certain flou dans le choix des états finaux (caractéristique de la mécanique quantique), le nombre d'états finaux sera beaucoup plus grand.

CHAPITRE III

CHOCS ENTRE PHONONS

9. **Les phonons.** — L'étude des interactions entre les ondes d'agitation thermique nous a montré que l'échange d'énergie entre ces ondes devait se faire par *quanta*. Une onde perd un quantum, deux autres

ondes en gagnent chacune un, ou inversement. Lors d'une telle transition, il doit y avoir *conservation* de l'énergie et de la quantité de mouvement. Puisque les quanta d'agitation thermique peuvent ainsi apparaître ou disparaître en apportant énergie et quantité de mouvement, il peut sembler assez naturel de les considérer comme des particules définies par leur énergie $\hbar\omega$ et leur quantité de mouvement $\hbar\mathbf{a}$. Nous utiliserons ces particules hypothétiques sous la dénomination de *phonons*. Nous ne chercherons d'ailleurs pas à justifier davantage cette image, qui n'est pas autre chose qu'une fiction pratique à utiliser. Il est cependant assez curieux de remarquer que leur introduction est assez semblable à celle des photons : on montre tout d'abord que les ondes d'agitation thermique, comme les ondes électromagnétiques, sont quantifiées, l'énergie attachée à une onde étant égale à un nombre entier de fois $\hbar\omega$. Ces ondes ne peuvent échanger d'énergie que par quanta. Cette analogie nous sera fort utile par la suite, car nous pourrons considérer l'agitation thermique dans un solide comme une assemblée de phonons.

Les transferts d'énergie entre ondes d'agitation thermique peuvent alors se comprendre comme des *chocs entre phonons*, chocs qui se feraient suivant le mécanisme :

$$\begin{matrix}(3)\searrow & \\ & \rightarrow (1) \\ (2)\nearrow & \end{matrix}$$

Nous avons là des chocs d'un type assez particulier qui ne peuvent se produire qu'entre phonons ; en effet, il est nécessaire que la masse des particules soit nulle ou très faible ; mais, les photons qui satisfont à cette première condition n'agissent pas directement les uns sur les autres (les équations de l'électrodynamique sont linéaires).

10. Les équations fondamentales des chocs. — Les conditions pour qu'un choc entre trois ondes (1), (2), (3) soit possible sont la conservation de l'énergie :

$$\omega(1) = \omega(2) + \omega(3) \tag{34}$$

et la conservation de la quantité de mouvement :

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3. \tag{35}$$

Nous avons vu, au début du chapitre II, qu'on pouvait très facilement retrouver l'équation (35) en théorie classique. Lorsqu'on fait l'étude d'un réseau de points, on retrouve une condition analogue à (12-2), mais généralisée :

$$\mathbf{a}(1) = \mathbf{a}(2) + \mathbf{a}(3) \mp \mathbf{l}_\alpha \frac{1}{d} \qquad (\alpha = 1,\ 2 \text{ ou } 3). \tag{36}$$

Il n'y a, dans une direction cristallographique, qu'une *conservation au module de* $1/d$ *près*, c'est-à-dire *au module près d'une translation du réseau réciproque*. Physiquement, un tel résultat ne doit pas nous surprendre, si l'on se souvient que dans un réseau le vecteur de propagation d'une onde n'est lui-même défini qu'au module de $1/d$ près. Ces équations (36), plus riches de substance que (35) ne sont pas sans analogies avec les *conditions de réflexion de Bragg*. De même que celle-ci, elles proviennent directement de l'existence des *zones* de Brillouin, et peuvent recevoir une explication élémentaire, sans d'ailleurs pouvoir être formulées aussi simplement.

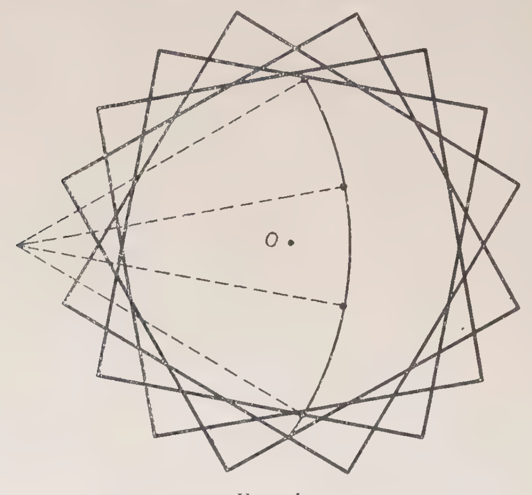


Fig. 4.

Si nous nous limitons à (35), on trouverait que certains chocs, possibles dans un cristal réel, seraient interdits dans notre solide idéal. Il est donc nécessaire que nous adoptions un procédé qui nous permette d'introduire ces transitions dans notre modèle continu et isotrope. Ce procédé apparaît d'une façon toute intuitive si l'on se rappelle que nous avons introduit une première zone à symétrie sphérique en prenant la valeur moyenne dans toutes les directions possibles d'une zone polyédrique. Il suffit, en effet, de voir ce que devient la relation (36) lorsqu'on considère que le solide peut tourner dans toutes les orientations possibles. Sur la figure 4, nous avons représenté un point extérieur à la zone, ainsi que les points équivalents pour diverses orientations du cristal. L'examen de cette figure nous montre que tous les vecteurs équivalents à un vecteur peuvent se représenter par :

(37) $$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a} + 2a_0\alpha$$

α étant un vecteur unitaire de direction quelconque et a_0 la première limite de notre zone (cf. § 5, chap. Ier).

Il faut alors ADMETTRE, conformément aux résultats du modèle moléculaire, que l'intégration de l'exponentielle $\exp\left[-2\pi i(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)\mathbf{r}\right]$ donne la même valeur, V, que le triplet satisfasse à (35) ou à (37).

C'est évidemment une hypothèse assez arbitraire, mais qui nous permet de prendre en compte des transitions existant dans un cristal réel et que la théorie basée sur un milieu continu ne ferait pas intervenir.

11. Les divers types de chocs. — Toute l'étude des chocs entre phonons n'est pas autre chose que le développement des équations que nous avons établies au paragraphe précédent. Plus précisément, le problème se pose de la manière suivante : soit une onde particulière, caractérisée par sa longueur d'onde, sa direction de propagation et le type de vibration qui lui est associé, longitudinale par exemple ; nous devons chercher toutes les ondes qui peuvent interférer avec cette onde. Mais deux cas peuvent se présenter : le choc étant symboliquement représenté par :

$$1 \rightarrow \begin{matrix} 2 \\ 3 \end{matrix}$$

l'onde considérée joue le rôle de l'onde (1) ou bien elle joue le rôle de l'une des ondes (2) et (3). D'autre part, les ondes (1), (2), (3) peuvent être soit longitudinales, soit transversales, ce qui augmente beaucoup le nombre des cas possibles. Il en existe en tout 14 ; mais parmi ceux-ci, seuls 5 sont réalisables effectivement, *tout au moins avec notre modèle de solide.*

Afin d'éviter un travail long et fastidieux nous allons tout d'abord rechercher *a priori* les cas possibles, en supposant tout d'abord qu'il n'y a pas intervention de la seconde zone, c'est-à-dire en nous limitant aux formules (34) et (35). Il faut alors que $a(1) < a(2) + a(3)$, soit :

(38) $$\frac{\omega_2 + \omega_3}{W_1} < \frac{\omega_2}{W_2} + \frac{\omega_3}{W_3}$$

$W_1 W_2 W_3$ étant les vitesses de propagation des diverses ondes.

1° Supposons tout d'abord que les trois ondes soient du même type (longitudinal ou transversal). La vitesse de propagation étant une *fonction décroissante* de a, on a :

$$W_2 > W_1 \qquad W_3 > W_1.$$

Il en résulte que le membre de droite de (13-4) ne peut, en aucun cas, être supérieur au membre de gauche. On en déduit la *règle* suivante :

« *Il est impossible à trois ondes de même type d'interférer entre elles.* »

2° Si (2) et (3) sont longitudinales, et (1) transversale, on a encore :

$$W_2 > W_1 \qquad W_3 > W_1$$

tout d'abord parce que, à longueur d'onde égale, les ondes longitudinales se propagent plus vite que les ondes transversales, et ensuite parce que a_2 et a_3 sont plus petits que a_1.

Deux ondes longitudinales ne peuvent donc pas interférer pour donner une onde transversale.

3° Par contre, le type inverse de choc est possible, au moins sous certaines conditions. En effet, si (2) et (3) sont transversales, (1) longitudinale, il est *possible* de satisfaire à (38), si le fait que la vitesse des ondes longitudinales est plus grande que celle des ondes transversales l'emporte sur l'effet de dispersion.

Cette démonstration peut d'ailleurs s'étendre sans aucune difficulté à des réseaux plus complexes que le réseau cubique simple, que nous n'avons d'ailleurs pas fait intervenir de façon explicite dans notre raisonnement. La seule hypothèse que nous avons utilisée est que la *vitesse est une fonction non croissante du nombre d'onde.*

Pour terminer, nous avons à envisager des cas de chocs encore plus dissymétriques, (2) étant de même nature que (1) et (3) de nature opposée. Si l'onde (1) est transversale, il est encore évident que le choc est impossible. *Donc, une onde longitudinale et une onde transversale ne peuvent pas interférer pour donner une onde transversale.*

Par contre, le choc symétrique de ce dernier (1 longitudinale, 2 longitudinale, 3 transversale) peut exister.

En résumé, nous n'obtenons que *deux* types de chocs possibles, que nous symboliserons de la façon suivante :

$$L \rightarrow T + T; \qquad L \rightarrow T + L.$$

Par la suite, nous aurons particulièrement à nous intéresser à tous les chocs auxquels peut participer une certaine onde (a*s*), soit que cette onde perde un quantum en en créant deux autres, soit qu'elle perde un quantum en même temps qu'une autre onde, une troisième onde en gagnant un, nous aurons à étudier les cas suivants :

$$S^{I} \quad L \rightarrow T + T \qquad S^{II} \quad T \rightarrow L - L$$
$$D^{I} \quad L \rightarrow L + T \qquad D^{II}_{L} \quad L \rightarrow L - T$$
$$D^{II}_{T} \quad T \rightarrow L - T.$$

Envisageons maintenant le cas où nous utiliserions la formule (36), c'est-à-dire où il y aurait conservation de l'impulsion, *au module de la translation du réseau réciproque près.* Supposons, comme précé-

demment, que la vitesse de propagation soit une f non décroissante du nombre d'ondes. On a maintenant :

$$\vec{a} + \vec{d} = a' + d' \qquad \omega = \omega' + \omega''.$$

Si la nature des 3 ondes est la même, on voit facilement que la seconde condition entraîne $a \geqslant a' + a''$. On doit donc avoir :

$$|\vec{a} + 2\vec{d}| \leqslant a' + a'' \leqslant a$$

ce qui est impossible, car on ne peut avoir $d^2 + 2\vec{a}\vec{d} \leqslant 0$, puisque a se trouve à l'intérieur de la première zone.

Cette démonstration élémentaire doit être reproduite dans tous les types de chocs qui ne peuvent pas exister s'il y a conservation de l'énergie.

12. Etude des différents types de chocs. — Nous allons terminer ce chapitre par l'étude systématique des différents types de chocs. Cette étude sera faite graphiquement, car la résolution des équations ne peut pas être faite explicitement, même en supposant, comme nous l'avons fait, la dispersion sinusoïdale. Nous devrons tout d'abord particulariser un peu notre modèle. On voit facilement sur les équations de base, développées au paragraphe précédent que la disposition relative des 3 vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$, pour une même transition ne dépend que *du rapport des vitesses de propagation* des ondes acoustiques longitudinales et transversales :

$$k = \frac{W_l^\infty}{W_t^\infty} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\mu}}.$$

Ce rapport varie assez fortement d'un corps à l'autre, sa valeur la plus faible 1,714 étant atteinte lorsque le solide satisfait à la relation de Cauchy $\lambda = \mu$. Pour beaucoup de substances, il est voisin de $2 (\lambda = 2\mu)$, aussi prendrons-nous cette valeur dans la suite de notre calcul.

A. — Cas S^{I} : $\mathbf{a}$ est une onde longitudinale, $\mathbf{a}'$ et $\mathbf{a}''$ des ondes transversales :

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}' + \mathbf{a}'' \qquad \omega^l(a) = \omega^t(a') + \omega^t(a'').$$

Si a, a' et a'' sont assez petits, le lieu des vecteurs a' et a'' est une *ellipse* dont les foyers sont o et a, l'excentricité $1/k$. La courbe 5, obtenue pour $a = 0{,}41 a_1$ montre que la dispersion n'affecte pas beaucoup la forme de la courbe, au moins tant que a n'est pas trop grand. Il faut d'ailleurs prendre garde de ne conserver que les portions des courbes pour lesquelles on a *simultanément* $a', a'' < a_1$.

Mais il faut également tenir compte des chocs où la conservation

de l'impulsion n'est réalisée qu'au module près de la translation du réseau réciproque (nous écrirons, pour simplifier les chocs, A). Pour cela, on utilise la même méthode graphique que précédemment, mais on prend comme entrée des diagrammes circulaires, l'origine et le point A, tel que $\mathbf{OA}_1 = \mathbf{a} + 2a_0\boldsymbol{\alpha}$.

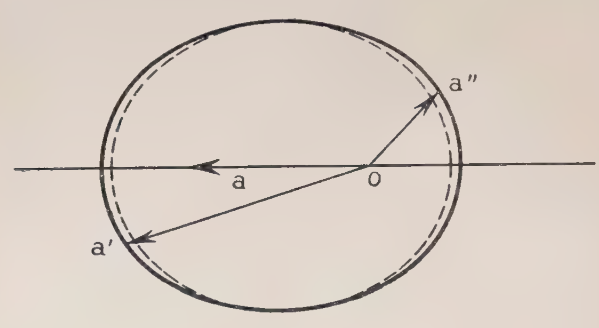


Fig. 5.

Les courbes obtenues, pour une même valeur de a sont différentes suivant la valeur de l'angle φ que font les vecteurs **a** et **OA**. Les courbes obtenues ont des formes assez différentes suivant les valeurs de a et de φ, et elles sont fortement déformées par la dispersion, puisqu'elles se trouvent au voisinage des cercles limite.

B. — Cas S^{II} : a est une onde transversale, **a**′ et **a**″ des ondes longitudinales. Lorsque a' et a'' sont *tous deux petits*, peut confondre les sinus avec les angles, et on trouve que le lieu de **a**′ et de **a**″ sont

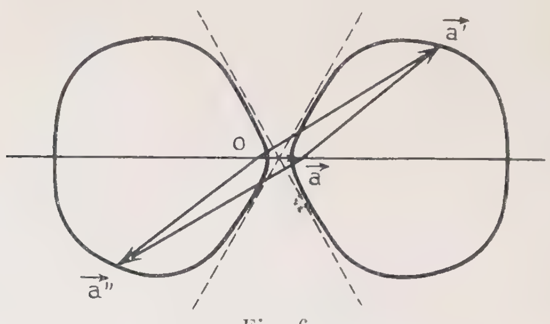


Fig. 6.

les deux branches d'une hyperbole, **a**′ se trouvant sur la branche que nous appellerons positive, **a**″ sur la branche négative. Mais — même pour de petites valeurs de a — les deux branches de la courbe C

s'écartent notablement de l'hyperbole pour des valeurs de a' et de a'' plus grandes ; elles se referment pour donner deux courbes fermées (fig. 6). Lorsque a augmente, la courbe C conserve à peu près la même forme et les mêmes dimensions, ce qui distingue nettement ce cas du précédent pour lequel les dimensions des courbes étaient en gros proportionnelles à a. Puisque, même pour $a = 0$ on peut trouver des chocs normaux (ce sont tout simplement les chocs définis par $\mathbf{a}' = \mathbf{a}''$), on peut trouver des chocs A, *même pour de très petites valeurs de* **a**, ce qui distingue ce cas.

C. — Chocs du type D : Dans tous les chocs de ce type, les deux ondes **a**′ et **a**″ sont de type différent.

a) *Cas* D^{I} *et* D^{II}_{L}. — **a** et **a**′ sont des ondes longitudinales, **a**″ une onde transversale. Les courbes obtenues sont des courbes à deux

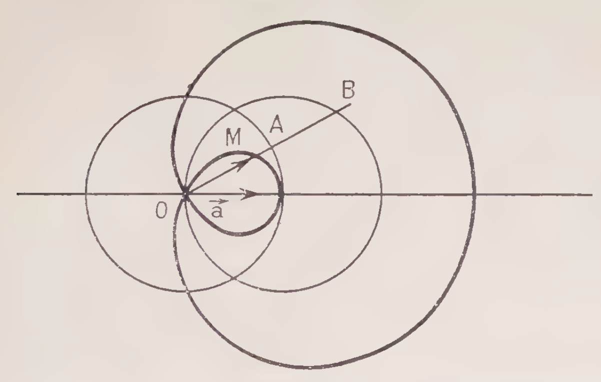


Fig. 7.

branches, l'une pour laquelle a' et a'' sont tous deux positifs, l'autre pour laquelle a' est positif et a'' négatif. La première branche correspond à D^{I} et la seconde à D^{II}_{L}. Lorsque a, a' et a'' sont assez petits pour qu'on puisse négliger la dispersion, le lieu de **a**″ est une courbe conchoïdale du quatrième degré obtenue en portant, à partir de l'origine, une longueur $\mathbf{a}'' = \mathbf{OM}$ égale à la distance **AB** entre deux cercles, l'un centré sur l'origine et de rayon $2a/k(1 - 1/k^2)$, l'autre passant par l'origine et de rayon $a/(1 - 1/k^2)$ (fig. 7). La courbe ainsi obtenue a deux branches et un point double à l'origine ; pour la branche intérieure, a' et a'' sont positifs (cas D^{I}) ; pour la branche extérieure, nous avons au contraire le cas a' positif, a'' négatif. Ces résultats se retrouvent très bien graphiquement pour des valeurs de a pas trop grandes.

La branche D^{I}, pour laquelle a' et a'' restent relativement petits,

garde d'ailleurs à peu près toujours sa forme, même pour de grandes valeurs de a, ses dimensions étant, en gros proportionnelles à a. Par contre, la branche D^{II} subit très vite de grandes modifications du fait de la dispersion.

Les courbes obtenues pour des chocs (A) traduisent assez bien ces variations, et leur forme varie beaucoup. Elles n'existent que si a est supérieur à une certaine limite.

b) *Cas* D_T^{II}. — Ce dernier cas qui nous reste à traiter est beaucoup plus simple que le précédent. a' est longitudinale, et les ondes a et a'' transversales. Pour a, a' et a'' petits. Le lieu de $\mathbf{a}''$ est encore une courbe conchoïdale, et sa construction géométrique est la même que celle que nous avons vue plus haut, les rayons des cercles étant simplement modifiés, l'un étant k fois plus grand, l'autre k fois plus

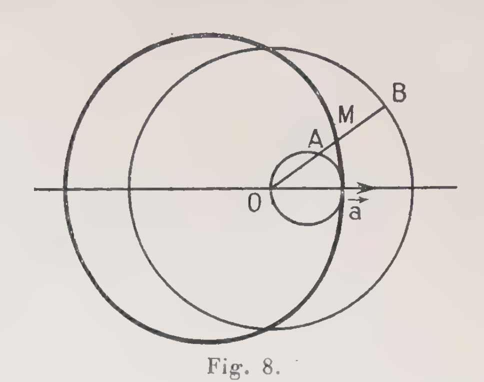


Fig. 8.

petit (fig. 8). La courbe, qui n'a plus qu'une branche est représentée en traits interrompus sur la figure (15-6). La construction graphique nous donne des courbes qui ont en gros la même forme. L'étude des chocs A de ce type est également très simple, car les courbes obtenues ont toujours même forme. Ce sont également des courbes à une seule branche, sans grande particularité. Elles n'apparaissent que pour des valeurs de a supérieures à une certaine limite.

Conclusions. — Nous avons étudié, d'une façon générale dans ce chapitre les chocs entre phonons, chocs d'un type assez particulier et dont la complication provient de l'existence de deux espèces d'ondes, longitudinales et transversales. La dispersion, qui vient compliquer les calculs n'apporte que des modifications relativement peu importantes.

Le premier résultat essentiel auquel nous soyons arrivés est que *des chocs entre ondes de même espèce sont impossibles*. Ce résultat ne dépend d'ailleurs pas de la loi de dispersion choisie, et la seule

hypothèse nécessaire pour le démontrer est le fait que la vitesse de propagation est une fonction décroissante du nombre d'onde. Nous avons également montré que la symétrie de translation du réseau ne peut rendre possible aucun type de choc interdit : *Si un choc est impossible lorsqu'il y a conservation de l'impulsion, il reste interdit lorsque la conservation de l'impulsion ne se fait plus qu'au module près de la translation du réseau réciproque.*

De plus, dans l'étude des chocs, nous avons vu apparaître une très grande différence entre les ondes longitudinales et les ondes transversales. Alors qu'une *onde transversale de très faible fréquence peut être couplée avec deux ondes longitudinales de fréquence finie, une onde longitudinale de très faible fréquence ne peut être couplée qu'avec des ondes de très faible fréquence.* Nous verrons que ce fait aura, par la suite, des conséquences très importantes sur le comportement des ondes longitudinales et des ondes transversales.

CHAPITRE IV

L'ÉVOLUTION THERMODYNAMIQUE

Nous sommes maintenant en possession de tous les matériaux indispensables pour traiter complètement l'évolution de la chaleur dans un corps solide, celle-ci n'étant pas autre chose que l'énergie des ondes d'agitation thermique. Cette évolution est régie par le *théorème* H *de Bolzmann*, dont nous avons donné une démonstration dans le cas particulier qui nous intéresse. Mais, malgré son intérêt théorique évident, le théorème H ne nous conduirait qu'à des résultats trop généraux pour être utilisables pratiquement, et nous devrons suivre dans le détail l'évolution du solide, en étudiant la variation dans le temps du nombre de quanta d'oscillation attachés à chaque onde.

13. Evolution des ondes d'agitation thermique. — Au chapitre II, nous avons obtenu la variation des probabilités $|C_q|^2$ au cours du temps, qui est synthétisée par la formule suivante :

$$(39)\quad \left\{ \begin{array}{l} |C_q(t)|^2 = |C_q(o)|^2 - \frac{2n}{\hbar} t \Big\{ \sum_p |(p|\sigma_3|q)|^2 |C_q(o)|^2 \rho_q \\ \qquad\qquad\qquad\qquad - \sum_p |(p|U_3|q)|^2 |C_p(o)|^2 \rho_p \Big\} \end{array} \right.$$

Une telle formule nous permettrait de suivre effectivement l'évolution du système, à partir d'un état origine absolument quelconque,

mais les résultats n'auraient qu'une portée restreinte, car ils dépendraient essentiellement de l'état initial considéré. Afin d'obtenir les résultats plus généraux, valables *statistiquement*, nous définirons l'état du solide par la valeur moyenne du nombre de phonons, attachés à chaque onde :

$$\overline{n_{\mathbf{a}s}} = \sum_p |C_p|^2 n^p_{\mathbf{a}s}.$$

Nous avons, à l'instant initial :

$$\overline{n^{(0)}_{\mathbf{a}s}} = \sum |C_p(o)|^2 n^p_{\mathbf{a}s}$$

et à l'instant t :

$$(40) \left\{ \begin{aligned} \overline{n_{\mathbf{a}s}}(t) = \overline{n_{\mathbf{a}s}}(o) + \frac{2\pi}{\hbar} t \sum_{pq} |(p \mid U_3 \mid q)|^2 \mid C_p(o) |^2 \rho_p n^q_{\mathbf{a}s} \\ - \frac{2\pi}{\hbar} t \sum_{pq} |(p \mid U_3 \mid q)|^2 \mid C_q(o) |^2 n^q_{\mathbf{a}s} \rho_q. \end{aligned} \right.$$

Là encore, il y a parfaite symétrie entre les états p et q. En permutant p et q dans le second terme nous obtenons :

$$\overline{n_{\mathbf{a}s}}(t) = \overline{n_{\mathbf{a}s}}(o) + \frac{2\pi}{\hbar} t \sum_{pq} |(p \mid U_3 \mid q)|^2 \rho_p \mid C_q(o) |^2 \left\{ n^p_{\mathbf{a}s} - n^q_{\mathbf{a}s} \right\}$$

formule d'ailleurs à peu près évidente, car elle montre tout simplement que la variation de $\overline{n_{\mathbf{a}s}}$ est égale à la somme des variations de $\overline{n_{\mathbf{a}s}}$ dans une transition, somme étendue à toutes les transitions possibles et pondérée par la probabilité de transition. Nous n'avons à faire intervenir que les états p et q tels que $n^p_{\mathbf{a}s}$ et $n^q_{\mathbf{a}s}$ diffèrent d'une unité.

Les diverses transitions peuvent être classées en deux types :

a) L'onde $\mathbf{a}s$ gagnant un quantum, deux ondes $\mathbf{a}'s'$ et $\mathbf{a}''s''$ peuvent en perdre chacune un. Nous avons alors un choc du type I, pour lequel les probabilités de transition sont :

$$\frac{2\pi}{\hbar} |(q \mid U_3 \mid p^+)|^2 = \frac{1}{V} K^{ss's''}_{\mathbf{aa'a''}} (n^q_{\mathbf{a}s} + 1) n^q_{\mathbf{a}'s'} n^q_{\mathbf{a}''s''}$$

et :

$$\frac{2\pi}{\hbar} |(q \mid U_3 \mid p^-)|^2 = \frac{1}{V} K^{ss's''}_{\mathbf{aa'a''}} n^q_{\mathbf{a}s} (n^q_{\mathbf{a}'s'} + 1)(n^q_{\mathbf{a}''s''} + 1).$$

b) L'onde $\mathbf{a}s$ et l'onde $\mathbf{a}''s''$ gagnent chacune un quantum l'onde $\mathbf{a}'s'$ en perdant un. C'est un choc du type II, pour lequel nous aurons :

$$\frac{2\pi}{\hbar} |(q \mid U_3 \mid p^+)|^2 = \frac{1}{V} K^{ss's''}_{\mathbf{aa'a''}} (n^q_{\mathbf{a}s} + 1) n^q_{\mathbf{a}'s'} (n^q_{\mathbf{a}''s''} + 1)$$

et :

$$\frac{2\pi}{\hbar} \mid (q \mid U_3 \mid p^-) \mid^2 = \frac{1}{V} K_{aa'a''}^{ss's''} n_{as}^q (n_{a's'}^q + 1) n_{a''s''}^q.$$

Dans la formule 40 nous devions sommer sur p et sur q. Il revient au même de sommer sur q et sur toutes les transitions $p \rightarrow q$ possibles, c'est-à-dire *sur tous les couples d'ondes* a's' *et* a''s'' *qui peuvent entrer en interaction avec l'onde* as *considérée.*

Si nous remarquons que le coefficient de transition est indépendant de l'état q considéré, nous voyons que la sommation sur q revient à prendre la valeur moyenne :

$$\sum_q (n_{as}^q + 1) n_{a's'}^q n_{a''s''}^q \mid C_q(0) \mid^2 = \overline{(n_{as} + 1) n_{a's'} n_{a''s''}}.$$

Si nous supposons les ondes indépendantes les unes des autres :

$$\overline{(n_{as} + 1) n_{a's'} n_{a''s''}} = (\overline{n_{as}} + 1) \overline{n_{a's'}}\, \overline{n_{a''s''}}.$$

Cette indépendance des valeurs moyennes correspond encore à l'hypothèse du chaos que nous avons déjà exposée. Elle indique qu'*il n'y a pas de corrélation entre les ondes.* D'où l'équation d'évolution de $\overline{n_{as}}(t)$:

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \overline{n_{\mathbf{a}s}} = & \sum_{\mathbf{a}'} \sum_{\mathbf{a}''} \sum_{s'} \sum_{s''}{}^{(I)} \frac{\rho_p}{V} K_{\mathbf{aa'a''}}^{ss's''} \\ & \qquad \left\{ (\overline{n_{\mathbf{a}s}} + 1) \overline{n_{\mathbf{a}'s'}}\, \overline{n_{\mathbf{a}''s''}} - \overline{n_{\mathbf{a}s}} (\overline{n_{\mathbf{a}'s'}} + 1)(\overline{n_{\mathbf{a}''s''}} + 1) \right\} \\ & + \sum_{\mathbf{a}'} \sum_{\mathbf{a}''} \sum_{s'} \sum_{s''}{}^{(II)} \frac{\rho_p}{V} K_{\mathbf{aa'a''}}^{ss's''} \\ & \qquad \left\{ (\overline{n_{\mathbf{a}s}} + 1) n_{s'} (n_{\mathbf{a}s''} + 1) - \overline{n_{\mathbf{a}s}} (n_{\mathbf{a}'s'} + 1) n_{\mathbf{a}''s''} \right\} \end{aligned} \right.$$

Les indices (I) et (II) montrant qu'il faut sommer sur tous les vecteurs a' et a'' satisfaisant respectivement à :

$$(I) : \quad \omega_{as} = \omega_{a's'} + \omega_{a''s''} \qquad \text{et} \qquad (II) : \omega_{as} = \omega_{a's'} - \omega_{a''s''}.$$

Nous avons perdu en précision depuis le début de ce paragraphe, puisque nous ne pouvons plus maintenant suivre le solide défini par son état vibratoire, mais seulement par son *état vibratoire moyen* qui est déterminé pas les valeurs moyennes $\overline{n_{as}}$. Mais, ce que nous avons perdu en précision, nous l'avons regagné en simplicité, cette *équation d'évolution* (41) pouvant se prêter, sans trop de difficulté, au développement des calculs.

14. Le temps de relaxation. — Le théorème H de Boltzmann montre que l'évolution du solide doit se faire globalement dans une direc-

tion bien déterminée ; une étude plus précise nous a permis d'établir l'équation d'évolution (17-4) qui régit l'état d'oscillation moyen du solide, état qui doit tendre vers un équilibre correspondant à la répartition de Bose, ainsi qu'il est facile de le voir sur l'équation d'évolution.

Il nous reste maintenant à chercher comment cet état d'équilibre doit être atteint. Nous partirons d'un état initial simple : nous supposerons que toutes les ondes d'agitation thermique sont à l'équilibre, sauf une (a, s) pour laquelle nous avons :

$$\overline{n_{as}}(0) = n^0_{as}(1 + \varepsilon_0) \qquad \varepsilon \ll 1.$$

Nous cherchons donc en réalité comment une onde qui posséderait éventuellement un surplus d'énergie verrait cette énergie supplémentaire se répartir entre les diverses ondes. Si nous portons ces valeurs des n_{as} dans l'équation 41, nous obtenons [1] :

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -\sum_{\mathbf{a}'}\sum_{\mathbf{a}''}\sum_{s'}\sum_{s''}{}^{(I)} \frac{\rho}{V} K(n^0_{\mathbf{a}'s'} + n_{\mathbf{a}''s''} + 1) - \sum\sum\sum\sum{}^{(II)} \frac{\rho}{V} K(n^0_{\mathbf{a}''s''} - n^0_{\mathbf{a}'s'}).$$

Cette équation admet la solution évidente :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-t/\tau}$$

τ est le *temps de relaxation* de l'onde a, s défini par la formule :

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\tau} = \sum_{s'}\sum_{s''} \Big\{ & \sum_{\mathbf{a}'}\sum_{\mathbf{a}''}{}^{(I)} \frac{\rho}{V} K.(n^0_{\mathbf{a}'s'} + n^0_{\mathbf{a}''s''} + 1) \\ & + \sum_{\mathbf{a}'}\sum_{\mathbf{a}''}{}^{(II)} \frac{\rho}{V} K(n^0_{\mathbf{a}''s''} - n^0_{\mathbf{a}'s'}) \Big\} \end{aligned} \right.$$

Nous allons maintenant pouvoir rendre cette formule utilisable pratiquement en nous servant de nos connaissances sur les chocs entre phonons. En effet, à une certaine valeur de $ss's''$ correspond un type de choc que nous désignerons par r. Lorsque s correspond à une onde longitudinale, r peut prendre les valeurs 1, 2 et 3, les trois types de chocs étant :

(1) : $L \rightarrow T + T$ (2) : $L \rightarrow L + T$ (3) : $L \rightarrow L - T$

Si, au contraire, s est une onde transversale, r prend les valeurs 4 et 5 :

(4) : $T \rightarrow L - L$ (5) : $T \rightarrow L - T$.

(1) Nous avons supprimé les indices qui alourdissaient inutilement les formules.

Nous pouvons alors écrire :

$$(43) \quad \frac{1}{\tau_s} = \sum_r \sum_{a'} \sum_{a''} \frac{\rho}{V} K\Delta_r ; \qquad \Delta_r = \begin{cases} n^0_{\mathbf{a}'s'} + n^0_{\mathbf{a}''s''} + 1 & r = 1, 2 \\ n^0_{\mathbf{a}''s''} - n^0_{\mathbf{a}'s'} & r = 3, 4, 5 \end{cases}$$

La sommation Σ^r indique qu'il faut prendre la somme des contributions fournies par les diverses valeurs du couple a', a''. Nous remplacerons cette sommation par une intégrale prise sur la surface S'_r, lieu du vecteur a', lorsque a est fixe. Mais il nous faut également tenir compte des chocs où il y a conservation de l'impulsion au module de la translation du réseau réciproque près. Nous obtenons alors pour lieux de $\mathbf{a}'$ des surfaces. Σ'_r qui ne dépendent que de l'angle que fait le vecteur $\vec{a}$ avec $2a_0\vec{\alpha}$.

Pour une direction de $\mathbf{a}$ déterminée, la contribution des surfaces Σ'_r à $1/\tau$ étant $\Phi_{\Sigma'_r}$, et celle des surfaces $S'\Phi_{S'_r}$, nous aurons :

$$\frac{1}{\tau_s(a)} = \sum_r \Phi_{S'_r} + \Phi_{\Sigma'_r}.$$

D'où la valeur moyenne de $1/\tau_s(a)$, pour une répartition isotrope :

$$\frac{1}{\tau_s(a)} = \sum_r \Phi_{S'_r} + \overline{\Phi}_{\Sigma'_r} = \sum_r \Phi_{S'_r} + \frac{1}{4\pi} \int\int \Phi_{\Sigma'_S} d\Omega.$$

Les $\Phi_{S'_r}$ (ou les $\Phi_{\Sigma'_r}$) ont pour expression :

$$\Phi_{S'_r} = (\Sigma\Sigma)^{S'_r} \frac{\Delta\rho}{V} K^r_{aa'a''} \Delta_r$$

$$\Delta\rho = \frac{V}{h} \frac{1}{D_r(a', a'')} dS' \cos\alpha' p(a') p(a'')$$

α' étant l'angle de la normale à la surface S'_r avec la direction de propagation $\mathbf{a}'$ et D_r ayant pour valeur :

$$D_r = \left| U' - \frac{a''}{a'} U'' \cos(a', a'') \right|$$

U' vitesse de groupe. $p(a)$ est toujours la densité des fréquences propres dans l'espace réciproque. Nous obtenons alors comme expression de $\Phi_{S'_r}$:

$$\Phi_{S'_r} = \int\int \frac{1}{h} K^r \frac{\Delta_r}{D_r} a'^2 p(a') p(a'') \sin\theta d\theta d\beta$$

θ étant l'angle de a' avec l'axe de la surface S'_r (c'est-à-dire a dans le cas d'une surface S'_r et $a + 2a_0\alpha$ dans le cas d'une surface Σ'_r) et β repérant simplement la direction du plan $\mathbf{a}'\mathbf{a}''$ (cf. fig. 9).

Nous voyons sur cette dernière formule que $\tau_s(a)$ ne va dépendre de la température que par l'intermédiaire de Δ_r, qui varie avec l'énergie moyenne de chaque onde [1].

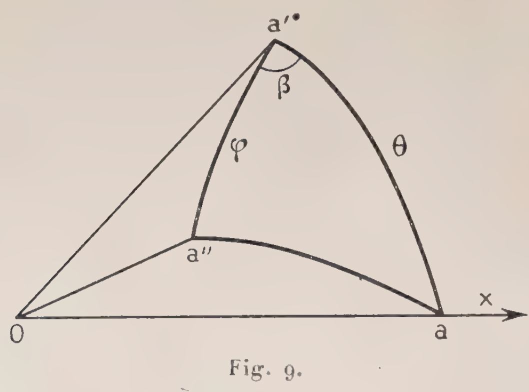


Fig. 9.

15. La polarisation des ondes transversales. — Dans l'expression de $\Phi_{s'_r}$, nous voyons figurer le coefficient de transition $K^r_{aa'a''}$ proportionnel au carré du *coefficient cinématique de couplage* $V^{ss's''}_{aa'a''}$ défini

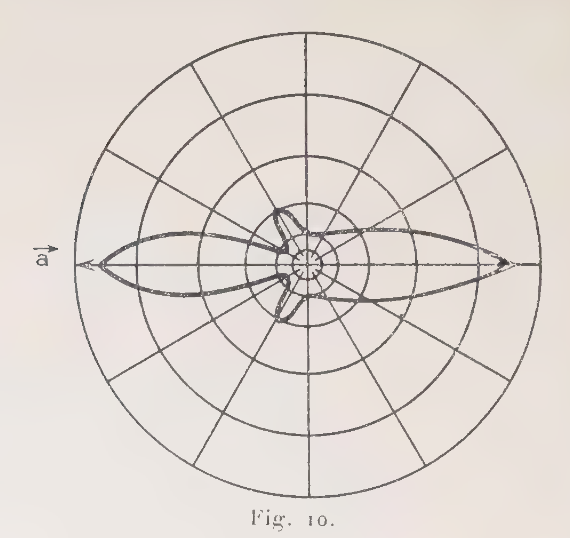


Fig. 10.

[1] Nous avons étudié le temps de relaxation à basse température dans un article à paraître au *Journal de Physique*.

et étudié au chapitre II, paragraphe 8A ; c'est une forme linéaire par rapport aux deux groupes de vecteurs $aa'a''$ et $ss's''$, dont nous avons donné l'expression. Ce coefficient cinématique va donc dépendre de la polarisation des ondes. Pour les ondes longitudinales, il n'y aura aucune difficulté puisque la polarisation est déterminée. Il n'en sera pas de même pour les ondes transversales dont la polarisation est arbitraire dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Afin de remédier à cette difficulté supplémentaire, nous introduirons dans nos formules des *coefficients cinématiques moyens*, la moyenne étant prise pour toutes les orientations possibles de la polarisation. Dans un cristal réel, cette difficulté n'apparaît pas, puisque les polarisations sont déterminées par l'orientation des axes cristallographiques.

A titre d'exemple, nous reproduisons, sur la figure 10, la variation du coefficient cinématique moyen en fonction de θ_{12}, dans le cas d'un choc du type 1, que l'on peut représenter symboliquement par $L \rightarrow T + T$.

16. Le temps de relaxation à haute température. — A) Nous avons vu au paragraphe 14 que le temps de relaxation ne dépendait de la température que par l'intermédiaire des facteurs Δ_r.

Ce sont des fonctions assez complexes de la température et de la fréquence. Nous n'obtiendrons de résultats simples que si la température est assez élevée pour qu'on puisse considérer toutes les quantités $\xi = \hbar\omega_{as}/kT$ comme petites. Ceci ne peut se produire que lorsque la *temperature est supérieure à la température de Debye* du solide. On obtient alors $\Delta_r^{I} = (kT/\hbar)[\omega_{as}/(\omega_{a's'} \cdot \omega_{a''s''})]$ et pour Δ_r^{II} une expression de même forme. Le temps de relaxation étant proportionnel à $1/\Delta_r$, on voit que le *temps de relaxation à haute température est inversement proportionnel à la température absolue*. Cette loi peut d'ailleurs s'interpréter facilement en théorie classique.

B) *Variation du temps de relaxation avec la fréquence.* — A haute température, nous pouvons calculer *effectivement* le temps de relaxation en fonction de la longueur d'onde, pour les ondes longitudinales et les ondes transversales. Il nous suffit pour cela d'introduire dans l'expression de $1/\tau_s(a)$ donnée au paragraphe 14 les valeurs numériques que nous avons calculées. On trouve ainsi :

$$(44) \qquad 1/\tau_s = \sum_r (\Phi_{s'_r} + \overline{\Phi_{\Sigma'_r}}) \quad [s = l,\ r = 1, 2, 3\ ;\ s = t,\ r = 4,5]$$

la sommation étant prise pour tous les types de chocs :

$$\Phi_{s'_r} = \int\int_{s'_r} \frac{1}{h} \overline{K^r_{aa'a''}} \frac{\Delta_r}{D_r(\vec{a}', \vec{a}'')} a'^2 p(a') p(a'') \sin \theta d\theta d\beta$$

$\overline{K^r_{aa'a''}}$ étant le *coefficient de couplage moyen* :

$$\overline{K^r_{aa'a''}} = 4\pi^2 h^2 . \frac{V^3}{M^3} \frac{aa'a''}{WW'W''} . \overline{V^{ss's''2}_{aa'a''}}$$

$D_r(a', a'')$ a pour expression $U_s(a) - a''/a'U_{s''}(a'') \cos(\mathbf{a}', \mathbf{a}'')$.

Quant au terme Δ_r, que nous pouvons appeler le *coefficient thermique*, son expression à *haute température* est :

$$\Delta_r = \frac{kT}{h} \frac{W_s(a)}{W_{s'}(a')W_{s''}(a'')} . \frac{a}{a'.a''} .$$

D'où l'expression littérale des intégrales :

$$\Phi_{s'_r} = 4\pi^2(kT)\left(\frac{V}{M}\right)^3 . \mu^2 a^2 \int\int \frac{a'^2 \overline{\widehat{Vr^2}}}{W^2(a')W^2(a'')} \frac{p(a')p(a'')}{D_r} \sin\theta d\theta dp.$$

Pour $\Phi_{\Sigma'_r}$, on obtient une expression semblable, dont il faut prendre la moyenne pour toutes les orientations possibles du vecteur $2a_0\vec{\alpha}$.

Nous considérons tout d'abord les ondes de *grande longueur d'onde*. Prenons le cas des *ondes longitudinales*. Les types de chocs sont les suivants :

(1) L → T + T (2) L → L + T (3) L → L — T

les cas (2) et (3) étant complémentaires l'un de l'autre. Nous avons vu, au chapitre III, que si a était relativement petit a' et a'' pouvaient être considérés comme proportionnels à a, en première approximation. On peut donc poser $a' = a . A^r(\theta)$. Dans ces conditions, $p(a')$ et $p(a'')$ sont égaux à l'unité, et on peut confondre $W_{s'}(a')$ et $W_{s''}(a'')$ avec les vitesses de propagation des ondes acoustiques. Nous obtenons alors comme expression de $\Phi_{s'_r}$:

$$\Phi_{s'_r} = K . a^4 T \varphi_r ; \quad \varphi_r = \beta_r I_r .$$

K étant une constante dont la valeur est :

$$K = 4\pi^2 k\left(\frac{V}{\pi}\right)^3 \frac{\mu^2}{W_l^{\infty 5}} = \frac{4\pi^2 k}{V\rho\mu}$$

ρ densité du solide ; μ module de rigidité.

$$\beta_r = \frac{W_l^5}{W_{s'}^3 W_{s''}^2} \qquad I_r = \int\int_{s'_r} \frac{A_r^2 \overline{\widehat{Vr^2}}}{D_r/U^{\infty}_{s'}} . \sin\theta d\theta d\beta.$$

L'intégration graphique nous donne :

$I_1 = 1{,}096 \qquad I_2 = 0{,}23 \qquad I_3 = 1{,}47.$

On en déduit le temps de relaxation des ondes longitudinales :

$$\frac{1}{\tau_{l(a)}} = Ka^4T . (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3).$$

La conséquence la plus importante qu'on puisse tirer de ce premier calcul est que, *pour des longueurs d'onde assez grandes, le temps de relaxation des ondes longitudinales est proportionnel à la puissance 4e de la longueur d'onde.*

Envisageons maintenant le cas des *ondes transversales*. Nous avons alors les deux types de chocs suivants :

$$T \rightarrow L - L \quad (4) \qquad \text{et} \qquad T \rightarrow L - T \quad (5).$$

Le second se traite exactement de la même manière que précédemment. La surface S'_5 a encore des dimensions qui sont proportionnelles à a, pour des valeurs de a assez petites. On peut donc poser :

$$\Phi_{S_5} = Ka^4T . \beta_5 I_5 ; \qquad \beta_5 = 0{,}125 ; \qquad I_5 = 1{,}38.$$

Par contre, le choc (4) est d'un type totalement différent. En effet, on a vu que, dans ce cas, la surface S'_4 garde des dimensions finies, même si a tend vers zéro. L'intégrale qui figure dans l'expression de $\Phi_{S'_r}$ (formule 21) a alors une valeur indépendante de a, tout au moins tant que a reste relativement petit. Nous pouvons alors mettre $\Phi_{S'_4}$ sous la forme :

$$\Phi_{S'_4} = Ka^2a_0^2T\beta_4 I_4 ; \qquad \beta_4 = 0{,}031 ; \qquad I_4 = 0{,}59.$$

Pour des longueurs d'onde très grandes, le terme $\Phi_{S'_4}$ l'emportera sur $\Phi_{S'_5}$, et nous trouverons que, *pour des longueurs d'onde assez grandes, le temps de relaxation des ondes transversales est proportionnel au carré de la longueur d'onde.*

Il est important de signaler que cette différence dans le comportement des ondes longitudinales et transversales provient essentiellement de la *différence entre les vitesses de propagation* ce qui tendrait encore à montrer que, pour des cristaux réels, les *divers types d'onde doivent avoir des temps de relaxation très différents.*

Mais tout ce que nous venons de dire n'est applicable que pour des longueurs d'onde très grandes, donc pour des nombres d'onde a très petits. Pour des nombres d'onde quelconque, le calcul peut être présenté exactement de la même manière que précédemment. Nous poserons :

$$a' = aA_r(\theta, a)$$

la fonction $A_r(\theta d)$ se réduisant à A_r lorsque a tend vers zéro. De plus, il est nécessaire de faire intervenir les contributions des surfaces, en

ayant naturellement soin de prendre la valeur moyenne de ces contributions.

Etant donnée leur très grande complication nous n'avons fait les calculs que pour un petit nombre de valeurs de a pour lesquelles nous avons déterminé graphiquement la valeur des intégrales. Nous en avons déduit la variation du libre parcours avec la fréquence des ondes.

On peut toujours représenter le temps de relaxation par la formule :

$$\frac{1}{\tau_s(a)} = \sum_r \Phi_r(a) + \sum_r \overline{\Phi_r}(a)$$

en posant :

$$\Phi_r(a) = Ka^4 T\varphi_r(a) \qquad \varphi_r(a) = \beta_r I_r(a)$$

$I_r(a)$ étant l'intégrale :

$$I_r(a) = \int\int_{S'_r} \frac{A_r^2(\theta,\ a)}{D_r/W^{\infty}_{s'}} \overline{\widehat{V}^2}.\sin\theta d\beta d\theta.$$

Les variations des fonctions $I_r(a)$, qui déterminent les écarts avec la loi simple obtenue pour les grandes longueurs d'onde ont à peu près les mêmes caractères dans tous les cas. $I_r(a)$ se réduit à I_r pour $a = 0$

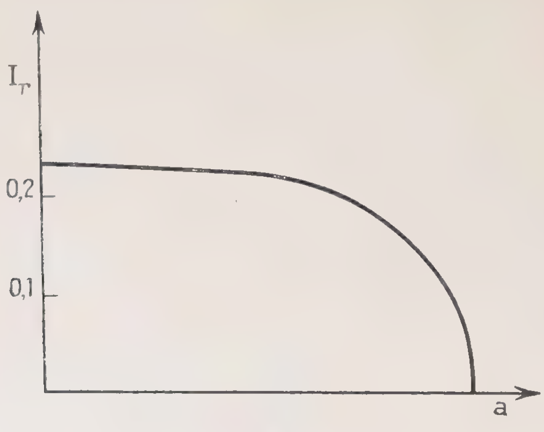


Fig. 11.

et reste à peu près constante tant que a n'est pas trop grand. Ce n'est que lorsque la surface S' vient rencontrer la limite de la première zone que I_r commence à décroître très fortement. Dans le cas où le choc correspondant est de type II ($T \rightarrow L - L$, $T \rightarrow L - T$, $L \rightarrow L - T$),

I_r s'annule lorsque a atteint la limite de la zone. Dans le cas contraire $\mathrm{I}_r(a)$ devient seulement petit à la limite de la zone. La figure 11 donne une idée de la variation de $\mathrm{I}_r(a)$, dans le cas $\mathrm{L} \rightarrow \mathrm{L} - \mathrm{T}$.

Mais il faut également tenir compte des chocs pour lesquels il n'y a conservation de l'impulsion qu'au module près de la translation du réseau réciproque. Ils apportent à $\frac{1}{\tau_s(a)}$ une contribution que l'on peut encore écrire sous la forme :

$$\mathrm{K}a^4\mathrm{T}\overline{\varphi_r(a)} \qquad \overline{\varphi_r(a)} = \beta_r\overline{\mathrm{I}_r(a)}$$

avec :

$$\mathrm{I}_r(a) = \int\int \frac{d\Omega}{4\pi} \int\int_{\Sigma'_r(\varphi)} \frac{\mathrm{A}_r(\theta,\ a,\ \varphi)^2}{\mathrm{D}_r/\mathrm{U}^{\infty}_{s'}} \overline{\widehat{\mathrm{V}^{r^2}}} . \sin \theta d\theta d\beta.$$

La fonction $\mathrm{I}_r(a)$, qui est nulle tant que la surface S′ ne touche pas la limite de la première zone (sphère de rayon a_0) croît par la suite et vient passer par un maximum. Elle tend vers une valeur finie lorsque a tend vers la valeur limite a_1. Cette variation est à peu près la même dans tous les cas. Elle est, sauf au voisinage de la limite de la première zone, à peu près exactement complémentaire de la variation de I_r, de telle sorte que les sommes $\mathrm{I}_r + \overline{\mathrm{I}_r}$ restent presque constantes sur un grand intervalle de variation de a. Il s'ensuit que *les lois que nous avons établies pour les très grandes longueurs d'onde restent encore valables pour des longueurs d'onde assez peu supérieures à la longueur d'onde limite.*

Pour des longueurs d'onde de l'ordre de la longueur d'onde limite, au contraire, les résultats sont plus complexes. D'ailleurs, dans ce domaine, les différents facteurs qui déterminent le temps de relaxation dépendent beaucoup plus des caractères propres de la zone, et notre modèle isotrope ne peut guère nous être d'une grande utilité. Le temps de relaxation qu'il nous fournit n'est alors qu'une première approximation assez grossière.

Au point où nous en sommes arrivés, il est possible de *chiffrer* nos résultats. Admettons que la densité soit voisine de l'unité, et prenons pour μ la valeur $1{,}6 . 10^{11}$ qui est une valeur normale pour un halogénure alcalin. Nous obtenons alors pour K : $\mathrm{K} = 1{,}37 . 10^{-20}$.

Pour les ondes longitudinales de grande longueur d'onde : $\Sigma\varphi_r = 1{,}29$, d'où à la température ambiante :

$$\frac{1}{\tau_l} = 5{,}3 . 10^{-18} a^4 \qquad \text{soit} \qquad \tau_l = 1{,}89 . 10^{17} \Lambda^4.$$

Cherchons le temps de relaxation pour une onde de longueur d'onde égale à deux fois la constante réticulaire que nous prendrons égale à

deux fois la constante réticulaire que nous prendrons égale à 5.10^{-8} cm. $\Lambda = 10^{-7}$ cm. d'où nous aurons :

$$\tau_l = 1{,}89 . 10^{-11} \text{ s.}$$

La période a pour valeur $T = 1{,}5 . 10^{-13} \text{ s}^{-1}$.

Le temps de relaxation, pour cette onde particulière est donc d'environ 130 fois la période. Pour des ondes plus longues, le temps de relaxation pourra devenir énormément plus grand, et atteindra des valeurs prohibitives pour les ondes acoustiques. Nous reviendrons sur ce sujet un peu plus tard. Ainsi que nous l'avons déjà dit, les valeurs du temps de relaxation que l'on obtiendrait pour des longueurs d'onde plus courtes seraient assez peu sûres. Nous avons cependant fait le calcul pour une longueur d'onde de 5.10^{-8} cm. Nous obtenons alors :

$$\tau_l = 1{,}25 . 10^{-17} \text{ s} \qquad \text{et} \qquad \tau_l/T = 40.$$

Considérons maintenant les ondes transversales. Nous avons alors deux termes, l'un en a^2, l'autre en a^4 :

$$\frac{1}{\tau_t} = K.T.[\beta_5 I_5 a^4 + \beta_4 I_4 a_0^2 a^2].$$

Pour $\Lambda = 10^{-7}$ cm., nous avons : $\tau_t = 0{,}98 . 10^{-10}$ s, la période étant $T = 2.5 . 10^{-13}$, on trouve un rapport τ/T d'environ 500. On voit sur cet exemple numérique que les facteurs en a^2 et en a^4 sont à peu près égaux pour $\Lambda = 10^{-7}$ cm. Ce n'est donc que pour des longueurs d'onde notablement plus grandes que l'on aura la loi simple que nous avons donnée plus haut. Pour les longueurs d'onde de l'ordre de la constante du réseau, il faut utiliser la formule complète à deux termes.

17. Sens physique du temps de relaxation. — Dans tout ce chapitre, nous avons considéré le temps de relaxation comme le temps nécessaire pour qu'une onde, hors d'équilibre, reprenne son état normal. Mais cette définition reste quelque peu abstraite, et sa signification physique n'est pas immédiate, en particulier, lorsque le solide est en équilibre thermodynamique. Nous verrons qu'il est déterminant de la *corrélation des mouvements d'agitation thermique*.

Nous avons décomposé le mouvement d'agitation thermique en ondes planes, suivant la formule classique :

$$\vec{u} = \Sigma \Lambda_{\vec{a}\, s} \vec{s}_{\vec{a}}\, e^{i[\omega_s t - 2\pi \vec{a}\vec{r}]}$$

ce qui traduit le fait que la grande proximité des ions formant un solide rend leurs mouvements solidaires. Mais un tel traitement mathématique nous amène à faire passer au second plan la réalité,

qui est le *mouvement désordonné des ions*, pour fixer notre attention uniquement sur les *ondes* qui se propagent dans tout le cristal; c'est dire que cette méthode ne traite le second que d'une manière *globale*, en faisant en quelque sorte disparaître le caractère essentiel du mouvement d'agitation thermique, qui est d'être totalement désordonné. Nous voyons en effet que les mouvements de deux ions quelconques sont *cohérents* ou, ce qui revient au même, que la connaissance du mouvement d'agitation à un instant nous permettrait de le déterminer rigoureusement à tout instant ultérieur, ce qui est en contradiction avec le caractère chaotique de l'agitation thermique.

La réalité doit être beaucoup plus complexe que ne l'indique ce schéma sommaire, et beaucoup plus difficilement saisissable, car il faut traduire à la fois la *cohérence* des mouvements à *petite distance*, et leur *incohérence à plus grande distance*.

On arrive à une meilleure compréhension de la réalité en faisant apparaître les *phases* des mouvements d'agitation thermique, que nous avons jusqu'à présent totalement négligées et dont la variation incessante apporte un caractère désordonné.

Reprenons l'image classique que nous avons déjà utilisée, et supposons qu'en $x = 0$, nous imposions le déplacement :

$$u(x = 0, t) = A_1 \cos \omega_1 t + A_2 \cos \omega_2 t + A_3 \cos (\omega_3 t - \varphi).$$

En x, la composante de fréquence ω_3 aura pour expression :

$$A_3 \cos (\omega_3 t - 2\pi a_3 x - \varphi) + x J' . A_1 A_2 \cos (\omega_3 t - 2\pi a_3 x).$$

Il y aura variation d'amplitude et *variation de phase*. Il est donc normal de penser que la *phase d'une onde d'agitation thermique va varier d'une façon quelconque à chaque fois qu'un phonon attaché à une telle onde sera émis ou absorbé.*

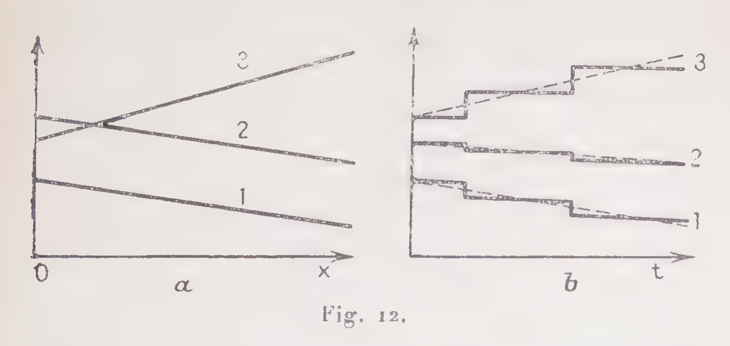


Fig. 12.

La figure (12-2) représente schématiquement les deux conceptions, classique et quantique. Sur (1 — *a*) on a figuré les énergies des trois ondes en *fonction de* x. Sur (1 — *b*) on a au contraire représenté le

passage d'énergie au *cours du temps* des ondes 1 et 2 à l'onde 3, passage qui doit se faire *par quanta* (naturellement, en mécanique quantique, il ne peut être question de localiser aussi nettement, dans le temps, les sauts d'énergie ; de sorte qu'il convient de remplacer la courbe en escalier par le trait ponctué). Lorsqu'une onde émet ou absorbe un quantum, ce processus n'entraîne pas une perturbation pour tout le solide, mais *seulement sur une certaine étendue du solide.*

On peut encore dire qu'il ne peut y avoir cohérence parfaite entre deux points du solide, relativement à une onde donnée, que s'il n'y a ni absorption, ni émission de phonons dans le temps que mettent les ondes à parcourir la distance qui sépare ces deux points. Ces considérations vont naturellement nous amener à introduire le *libre parcours des ondes d'agitation thermique* qui représentera une distance moyenne de cohérence.

Considérons une onde de pulsation ω et de type s. Cette onde possède n phonons. La probabilité pour que cette onde perde un quantum dans l'intervalle de temps t, $t + dt$ est $Kndt$. La probabilité pour qu'elle en gagne un est Bdt. On sait qu'à l'équilibre, elle gagne autant de quanta qu'elle en perd. On doit donc avoir $B = n_0 K$.

n_0 étant le nombre de quanta à l'équilibre. On a donc :

$$dn/dt = K(n^0 - n)$$

K est donc l'inverse du temps de relaxation. On peut donc dire *que la probabilité pour qu'un quantum attaché à une onde soit absorbé dans un intervalle de temps* dt *est* dt/τ, τ *étant le temps de relaxation.*

La probabilité que dans un temps Δt, il n'y ait pas variation du nombre de quanta est :

$$1 - (n_0 + n)K\Delta t = 1 - \frac{2n_0}{\tau}\Delta t$$

s'il y a équilibre thermodynamique. La probabilité que le nombre de quanta ne varie pas entre l'instant zéro et l'instant t est donc :

$$P(t) = \prod_0^t \left(1 - \frac{2n_0}{\tau}\Delta t\right) = e^{-\frac{2n_0}{\tau}t}.$$

Pendant ce temps, l'onde a parcouru un chemin égal à Ut, d'où la valeur moyenne du chemin parcouru par une onde sans qu'elle subisse de modification :

$$\int_0^\infty e^{-\frac{2n_0}{\tau}t} . Ut . \frac{2n_0}{\tau} dt = \frac{U\tau}{2n_0} = \frac{\bar{l}}{2n_0} = \bar{\lambda}.$$

On peut donc dire que $\bar{\lambda}$ est une mesure de la cohérence des vibrations des atomes. D'une façon plus précise, considérons deux atomes kk' situés à une distance y, l'un de l'autre, et soient φ_k et $\varphi_{k'}$ les phases des mouvements de ces atomes (à la fréquence ω). On pourra mesurer la corrélation entre les mouvements de ces atomes par le *facteur de corrélation* :

$$r = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_k(t)\varphi_{k'}(t)dt}{\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k^2(t)dt \, . \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{k'}^2(t)dt}} .$$

Il sera égal à la probabilité pour qu'il ne se produise pas d'échange dans le temps $t = \frac{y}{U}$, soit :

$$r = P\left(\frac{y}{U}\right) = e^{-y/\bar{\lambda}}$$

$\bar{\lambda}$ sera ce que nous appellerons le *libre parcours des ondes d'agitation thermique*. Quant à $\bar{l} = U\tau$ ce sera le *libre parcours des phonons*, défini par le fait que la probabilité pour qu'un phonon déterminé ne soit ni absorbé ni émis sur un parcours x est :

$$P(x) = e^{-\frac{x}{\bar{l}}} .$$

La valeur numérique du temps de relaxation que nous avons obtenue au paragraphe précédent nous montre que la cohérence est grande sur les distances de l'ordre de plusieurs dizaines de fois la longueur d'onde. La décomposition en ondes est donc tout à fait conforme à la réalité : il y a bien des ondes d'agitation qui se propagent en gardant même phase sur des distances assez considérables. D'ailleurs ces ondes ont été observées par la diffusion des ondes électromagnétiques, et en particulier des rayons X (effet Laval). Pour que de tels phénomènes de diffusion puissent se produire, il est nécessaire que les ondes élastiques aient une certaine réalité, c'est-à-dire qu'elles se propagent régulièrement pendant un temps assez considérable; au moins de l'ordre de 10 fois la période. Sinon, il n'y aurait plus à proprement parler propagation d'ondes, mais simplement agitation *incohérente* des atomes autour de leur position d'équilibre.

18. La conductibilité thermique. — Jusqu'à présent, le corps solide, homogène et isotrope était en équilibre statistique, mais la répartition moyenne des phonons était la même en tout point ; il en résul-

tait *l'isotropie de la fonction de répartition* qui ne dépendait que de la fréquence : $\overset{0}{n}_{\overrightarrow{as}} = \overset{0}{n}_{\overrightarrow{a's}}$, pourvu que $\omega_{as} = \omega_{a's'}$.

Considérons au contraire un corps solide dans lequel on crée un *flux de chaleur.* Il se produira un *gradient de température* qui, en première approximation sera proportionnel au flux Ce flux de chaleur correspond au fait que, la température n'étant plus uniforme, les ondes d'agitation thermique se propageant dans diverses directions n'emportent pas, en moyenne la même quantité d'énergie ; en adoptant l'image des phonons, on peut dire que *la fonction de répartition des phonons n'est plus isotrope.*

Considerons les ondes d'agitation thermique en un point o, et en particulier les deux ondes qui se propagent dans une même direction, mais en sens inverse. Ces deux ondes n'emporteront pas la même quantité d'énergie, puisque, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il y a une certaine *corrélation* entre l'énergie d'une onde en un point et celle de cette même onde en un point voisin. Cette corrélation peut d'ailleurs se traduire, par l'introduction du *libre parcours* des phonons. La situation sera donc tout à fait analogue à celle que l'on rencontre en théorie cinétique des gaz, les quanta d'agitation thermique (phonons) remplaçant les molécules.

Considérons un solide dans lequel règne un gradient de température suivant ox. Les phonons (a, s) arrivant en o suivant une certaine direction ont subi en moyenne leur dernier choc en A, A_0 étant égal au libre parcours. Ils emporteront en moyenne une énergie égale à :

$$n_{as}\hbar\omega_{as} - \bar{l}.\hbar\omega_{as}\frac{\partial n}{\partial x} = \hbar\omega_{as}\left[n_{as} - \bar{l}\,\frac{\partial n_{as}}{\partial \mathrm{T}}\frac{d\mathrm{T}}{dx}\right].$$

θ étant l'angle de la direction considérée avec ox. Les phonons venant en sens inverse apporteront au contraire une énergie égale à :

$$\hbar\omega_{as}\left[n_{as} + \bar{l}\,\frac{\partial n_{as}}{\partial \mathrm{T}}\frac{d\mathrm{T}}{dx}\right].$$

Le flux d'énergie apportée par ces phonons par unités de temps dans la direction ox est :

$$-\,2\hbar\omega_{as}.\bar{l}_{as}\frac{\partial n_{as}}{\partial \mathrm{T}}\,.\cos\theta\,\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}\,.\cos\theta \mathrm{W}_{as}.$$

On en déduit que le flux d'énergie pour tous les phonons, se propageant dans toutes les directions possibles sera :

(45) $$\Phi = -\frac{1}{3}\,\mathrm{W}\,.\overline{l\mathrm{C}_v}\,.\,\frac{d\mathrm{T}}{dx} = -\,\sigma\,.\,\frac{d\mathrm{T}}{dx}\,.$$

$\overline{l\mathrm{C}_v}$ représentant la valeur moyenne suivante :

$$4\pi\sum_s\int_0^{a_m}\bar{l}_s(a)\mathrm{C}_v^s(a)da$$

$\overline{l}_s(a)$ étant le libre parcours des phonons a, s et C_v^s leur contribution à la chaleur spécifique. On retrouve bien la proportionnalité du flux d'énergie et de $\frac{dT}{dx}$. Cependant, cette démonstration élémentaire ne peut être considérée comme satisfaisante, et il serait préférable d'utiliser pour les corps solides les méthodes qui ont réussi dans la théorie cinétique des gaz. Nous avons calculé de cette manière l'influence du gradient de température sur la fonction de répartition des phonons. Cette étude, publiée ailleurs, conduit à des résultats semblables.

Nous arrivons maintenant à une des difficultés essentielles de la théorie de la conductibilité thermique. En effet, si nous nous contentons de porter dans σ les expressions de $\tau_s(a)$ calculées au chapitre précédent, les intégrales divergent, puisque le temps de relaxation varie comme $1/a^4$, ce qui nous donne un terme à intégrer variant comme $1/a^2$. Ceci n'est d'ailleurs vrai que pour les ondes longitudinales, car, pour les ondes transversales, le temps de relaxation variant comme $1/a^2$, pour a petit, on obtint effectivement une intégrale finie.

Cette divergence est due à la valeur énorme que prend le temps de relaxation des ondes de faible fréquence, auxquelles il correspondrait ainsi des libres parcours de l'ordre de grandeurs macroscopiques. Nous avons déjà signalé au chapitre précédent ce que de tels libres parcours avaient de choquant, du point de vue physique, puisqu'ils exigeraient qu'il y ait une certaine cohérence entre les mouvements d'ions aussi éloignés, ce qui nécessiterait que le cristal présente une *périodicité parfaite* sur des distances aussi considérables. Ce ne peut naturellement pas être le cas dans les *solides réels*.

Cependant, nous tenons à insister particulièrement sur ce résultat : *la conductibilité d'un cristal parfait serait infinie.* On peut se demander la cause profonde de ce résultat, si peu satisfaisant du point de vue théorique. Cela provient de ce que les très grandes ondes ne sont pratiquement pas couplées aux autres ondes, ce qu'on peut d'ailleurs montrer assez facilement en théorie classique de l'élasticité.

Remarquons d'ailleurs en passant que les *transitions pour lesquelles il n'y a conservation de l'impulsion qu'au module près de la translation du réseau réciproque ne jouent pas un rôle particulièrement important dans le phénomène de conductibilité*, contrairement à l'opinion de Peierls.

En effet, d'une part, nous avons pu montrer qu'elles ne pouvaient intervenir dans les transitions des ondes de basse fréquence que dans des cas tout à fait particuliers (transitions du type $T \rightarrow L - L$). Étant donnée l'importance particulière de ce résultat, nous avons tenu à le démontrer dans un cas beaucoup plus général que celui de notre modèle et il se retrouve parfaitement.

D'autre part, le fait qu'il y ait conservation *parfaite* de l'énergie et de la quantité de mouvement ne peut en aucun cas empêcher qu'il y ait une conductibilité thermique finie. En effet, dans un gaz formé de modules sphériques, les chocs étant parfaitement élastiques, il existe *une conductibilité thermique finie*. Celle-ci n'est donc pas liée à la conservation de l'impulsion ou de l'énergie, mais à une *propagation anisotrope de cette énergie*, créée par l'existence même du gradient de température, et à l'existence du chaos moléculaire.

Dans un solide réel, même dénué de toute impureté, deux causes principales viennent troubler la périodicité parfaite qui serait celle d'un cristal idéal. Ce sont, d'une part, les *lacunes* et, d'autre part, la *structure mosaïque*.

Pour un calcul élémentaire, Mott a montré que l'énergie nécessaire pour créer une lacune dans un cristal est de l'ordre de la chaleur de sublimation, rapportée à un ion. On en déduit très simplement que le nombre de lacunes à la température T est de l'ordre de :

$$N_L = N_0 e^{-W_s/kT}$$

W_s étant la chaleur de sublimation. Ce nombre est extrêmement faible à la température ordinaire, la concentration en lacunes étant de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7}. Ce n'est qu'à haute température (aux environs du point de fusion) que le nombre de lacunes peut augmenter beaucoup. Mais, les calculs que nous avons faits sont difficilement applicables à ces températures, car la variation importante des constantes élastiques vient énormément compliquer le problème.

Une lacune produit naturellement une très forte distorsion du réseau dans son voisinage. Bien que des calculs rigoureux n'aient pas encore été menés à bien, on doit cependant penser que cette perturbation ne peut s'étendre bien loin, seuls les voisins assez immédiats étant déplacés de leur position d'équilibre. Une lacune va donc se comporter, vis-à-vis de la propagation des ondes comme une impureté dont les dimensions seraient de l'ordre de quelques fois le paramètre du réseau. Il est impossible de calculer rigoureusement la diffusion des ondes d'agitation thermique par ces impuretés, mais on peut assimiler ce problème à la diffusion des ondes par un milieu présentant des variations locale d'indice. Il est bien connu que les seules ondes fortement diffusées sont celles dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la zone perturbée. Donc les *lacunes ne perturberaient notablement que la propagation des ondes dont la longueur d'onde est de quelques fois la constante du réseau*. Pour les ondes de basse fréquence, la perturbation serait très faible, et on pepl supposer que la quantité d'énergie diffusée par une lacune serait usut ou moins proportionnelle a $1/\Lambda^4$ (loi de Rayleigh). *Les lacunes ne*

seraient donc pas susceptibles à elles seules d'expliquer la valeur finie de la conductibilité thermique.

Ceci provient essentiellement de ce que les dimensions des zones perturbées par les lacunes sont de dimensions réduites. Mais il en va autrement pour la *structure mosaïque*. Les études de diffusions des rayons X par les cristaux ont montré qu'un cristal était formé par de petits blocs (blocs mosaïques) présentant une structure que l'on peut considérer comme parfaite. Mais les directions cristallographiques de ces blocs ne sont pas parfaitement parallèles. Ils sont séparés les uns des autres par une *couche de passage* dans laquelle les ions ne sont plus disposés d'une façon parfaitement régulière : il y a encore une certaine distorsion du réseau. Les dimensions de ces blocs mosaïques sont supposées être de l'ordre de 100 à 1 000 fois la constante du réseau.

La couche de passage doit très fortement diffuser les ondes, *même les grandes ondes*, car il paraît impossible qu'il y ait une corrélation entre les mouvements des ions de deux blocs mosaïques différents. Il en résulterait que *le libre parcours des ondes d'agitation thermique peut au plus être de l'ordre des dimensions des blocs mosaïques* soit à peu près 1 000 distances réticulaires. Donc, pour les ondes assez courtes, le libre parcours serait uniquement déterminé par les forces d'anharmonicité, en libre parcours croissant très vite avec la longueur d'onde ; lorsqu'il atteindrait les dimensions des blocs mosaïques, il serait imposé par l'existence même de ces blocs mosaïques.

Lorsque les ondes deviennent elles-mêmes de l'ordre de 1 000 fois la constante du réseau, il en résulterait que le libre parcours serait à peu près égal à la longueur d'onde : on ne pourrait plus guère parler d'ondes, du point de vue atomique.

Ces blocs mosaïques qui sont à peu près toujours du même ordre de grandeur pour un cristal donné, ont des dimensions qui varient cependant d'un échantillon à un autre. Ceci expliquerait peut-être le fait que la conductibilité thermique d'un solide ne peut pas être considérée comme une constante des caractéristiques sa valeur variant assez fortement d'un échantillon à l'autre, ainsi que le témoignent les chiffres suivants empruntés à Euken et relatifs au diamant. On a rapporté la conductibilité à l'échantillon n° 1. Les échantillons 2 et 3 ont alors des conductibilités de 0,85 à 0,89, ce qui implique des différences assez notables. Cependant, il y a de bonnes raisons pour croire que les dimensions des blocs mosaïques ne varient pas beaucoup pour une même espèce minérale, le diamant dont les blocs mosaïques seraient très grands est certainement une exception. Une autre preuve indirecte du rôle joué par les blocs mosaïques dans la conductibilité thermique est le fait que le diamant qui possède une structure beaucoup plus régulière possède également une conductibilité thermique

notablement plus grande, comme le montrent les quelques valeurs suivantes (σ en Watt 10^{-4}/cm. °C) :

	NaCl	C	KCl	KI
	—	—	—	—
	670		670	500
Mat.	368 316	15 000		

On voit également les grandes variations de σ pour NaCl.

Afin de mieux comparer notre théorie avec l'expérience, nous avons calculé la conductibilité thermique d'un cristal tel que NaCl, à la température ordinaire (300° K). Nous avons admis que la conductibilité était représentée par la formule (45), et nous avons utilisé les valeurs du libre parcours calculées au chapitre précédent. On trouve que, pour les ondes longitudinales, le libre parcours était inférieur à 1 000d (d = distances interatomiques) pour a supérieur à $a_l = 0{,}24a_0$ et pour les ondes transversales pour a supérieur à $0{,}18a_0 = a_t$. Nous obtenons alors comme valeur de conductibilité :

$$\sigma = \sigma_l + 2\sigma_t$$

σ_l et σ_t étant les contributions des ondes longitudinales et transversales, avec :

$$\sigma_l = \frac{k}{3}\int_0^{a_l} l_0 U_l(a) 4\pi a^2 da + \frac{k}{3}\int_{a_l}^{a_1} \overline{l_l}(a) U_l(a) p(a) 4\pi a^2 da$$

et une expression analogue pour σ_t,

$\overline{l_0}$ étant la longueur maximum du libre parcours admise égale à 1 000 d.

Le calcul numérique nous donne alors à peu près :

$$\sigma_l = 3{,}8 \,.\, 10^{-4} \qquad \sigma_t = 1{,}85 \,.\, 10^4$$

d'où :

$$\sigma = 7{,}5 \,.\, 10^4 \text{ cgs} = 750 \,.\, 10^{-4} \text{ Watt/cm. °C.}$$

On retrouve bien des valeurs qui sont tout à fait *comparables aux valeurs expérimentales*, malgré l'arbitraire de la valeur de l_0 admise. Il semble donc que les hypothèses qui servent de base à notre calcul soient correctes. Malheureusement, il paraît très peu probable que l'on puisse calculer d'une façon rigoureuse la conductibilité thermique, *qui ne pourrait pas s'exprimer à l'aide des constantes atomiques*.

Note ajoutée aux épreuves. — Le point de vue que nous défendons est pleinement confirmé par des mesures de conductibilité à très basse température, dont nous venons d'avoir connaissance. On voit que la conductibilité décroît très fortement lorsque la périodicité du réseau est troublée (effet Wigner).

BIBLIOGRAPHIE

1. *Généralités sur les ondes élastiques dans les solides.*

1. L. Brillouin. — *Les tenseurs en mécanique et en élasticité.*
2. M. Born. — *Dynamik der Kristallgitter.*
3. F. Seitz. — *Théorie des corps solides.*
4. J. Laval. — *Thèse Paris*, 1939.

2. *Quantification des ondes élastiques.*

5. L. Brillouin. — *J. de Phys.*, t. **6**, 1935, p. 185.
6. Waller. — *Thèse Upsala*, 1925.

3. *Temps de relaxation des ondes d'agitation thermique.*

7. R. Peierls. — *Annalen der Physik*, 1929, **3**, 1055. C'est le mémoire fondamental dans lequel Peierls expose le mécanisme de couplage.
8. R. Peierls. — *Annales de l'Institut H. Poincaré*, 1935, volume V, 177. On trouve un exposé élémentaire du mémoire précédent.
9. E. Bauer. — *Archives des sciences physiques et naturelles*, Genève, 1944, 279. Couplage des ondes élastiques.
10. J. C. Van Vleck. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 7. Temps de relaxation à très basse température.

4. *Conductibilité thermique.*

11. J. L. Fourier. — *Propagation de la chaleur.*
12. Vernotte. — *Thermocinétique* (publication du Ministère de l'air, nº 224).

5. *Mécanique statistique.*

13. L. Brillouin. — *Les statistiques quantiques.*
14. J. Yvon. — *Théorie cinétique de l'équation d'état*, Paris, 1937.
15. Born et Green. — Théorie dynamique des liquides. *Proc. Roy. Soc.*, 1946, 1947, 1948.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE REDRESSEMENT ET DE TRANSISTANCE DANS LE GERMANIUM

Par P. AIGRAIN

INTRODUCTION

Le but de cette étude était d'essayer de préciser quelques-uns des points obscurs de la théorie des phénomènes de redressement et de transistance dans le germanium.

Nous commencerons par rappeler brièvement les propriétés électriques du germanium.

On trouvera dans les références 1 à 12 les notions de base sur la théorie des semiconducteurs en général.

Propriétés électriques du germanium.

Le germanium est un métalloïde de la quatrième colonne de la classification périodique, homologue du carbone et du silicium.

Le germanium est un semi-conducteur intrinsèque et d'impuretés. La conductibilité intrinsèque est très élevée, elle correspondrait pour du germanium parfaitement pur à une résistivité de 100 ohms/cm. à la température ordinaire [1]. Une mesure de l'énergie d'activation intrinsèque basée sur la variation de la conductibilité avec la température au-dessus de 200° C donne :

$$\varepsilon = 0{,}76 \text{ ev.}$$

mais il n'est pas certain que ε soit obligatoirement tout à fait constant avec la température.

Même le germanium le plus pur que l'on puisse préparer se

[1] Des mesures plus récentes ont donné 60 ω/cm. pour la résistivité intrinsèque du germanium.

comporte cependant toujours comme un semi-conducteur d'impuretés. La résistivité du germanium à la température ordinaire n'est en effet que très rarement supérieure à 10 ω/cm. pour des échantillons bien cristallisés. Elle peut être inférieure à 0,05 ω/cm. dans des échantillons impurs. Une mauvaise cristallisation augmente la résistivité apparente mais il semble que l'on doive attribuer cet effet à la résistance des contacts intercristallins.

Aux environs de la température ordinaire, la résistivité du germanium très pur augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe pour les semi-conducteurs normaux. Il faut chercher l'explication de ce dernier phénomène dans le fait qu'à la température ordinaire tous les niveaux d'impuretés sont ionisés même dans du germanium relativement impur. Ceci résulte de ce que l'énergie d'activation des impuretés est très faible, 0,03 ev. environ. Au voisinage de la température ordinaire, le nombre de porteurs par centimètre cube est donc constant, et l'augmentation lente de la résistivité avec la température est due aux mêmes causes que celles observées pour les métaux, c'est-à-dire à la diminution de la mobilité lorsque l'agitation thermique du réseau augmente.

Le fait que la totalité des atomes d'impuretés soit ionisée à la température ordinaire permet de calculer d'une manière simple le nombre de porteurs des deux signes présents par centimètre cube dans un bloc homogène de germanium. On a en effet, en appelant n_i le nombre d'atomes d'impuretés par centimètre cube, compté positivement s'il s'agit d'impuretés acceptrices et négativement s'il s'agit d'impuretés donatrices :

$$p - n = n_i.$$

$n =$ nombre d'électrons,
$p =$ nombre de trous.
D'autre part, d'après des formules classiques :

$$np = \mathrm{M}^2 = \left[\frac{2\pi mk\mathrm{T}}{h^2}\right]^3 \exp(-\varepsilon/k\mathrm{T}).$$

— n et p sont donc solutions d'une équation du second degré :

$$x^2 - n_i x + \mathrm{M}^2 = 0.$$

De là, on calcule aisément la distance $\varepsilon - \delta$ entre le niveau de Fermi et la bande pleine (fig. 1) :

$$\varepsilon - \delta = -\log_e \frac{n}{\mathrm{M}}.$$

La mobilité des porteurs des deux signes peut se déduire des mesures d'effet Hall, mais comme la conductibilité intrinsèque n'est pas négligeable, il faut utiliser pour le calcul des formules générales.

Il faut, en outre, faire de nombreuses mesures, car chaque mesure prise séparément ne donne qu'une relation entre μ_n et μ_p. Les mesures les plus récentes donnent :

$$\mu_n = 2\,600 \text{ cm}^2/\text{sec.}/\text{V}.$$
$$\mu_p = 1\,600 \text{ cm}^2/\text{sec.}/\text{V}.$$

mais certains autres auteurs (13) ont donné $\mu_p = \mu_n = 2\,000$.

Comme dans le silicium, les impuretés qui se trouvent dans la troisième colonne de la classification périodique des éléments (par exemple : le bore, l'aluminium, etc...) sont acceptrices, celles qui se trouvent dans la cinquième colonne de la classification périodique sont donatrices, telles que l'arsenic, etc... L'oxygène agit comme impureté acceptrice, quand il est en position interstitielle.

La purification du germanium se fait généralement en réduisant l'oxyde brut dans l'hydrogène puis en faisant brûler le germanium

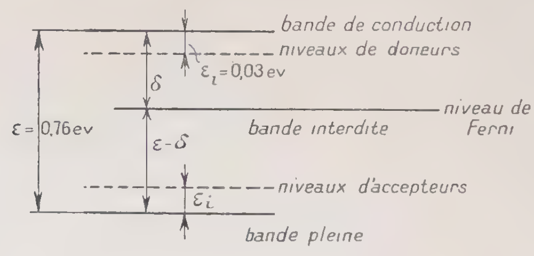


Fig. 1.

ainsi obtenu dans du chlore, ce qui donne du tétrachlorure de germanium, liquide pesant, bouillant à 88° C et susceptible d'être purifié par distillation fractionnée.

Le tétrachlorure purifié est hydrolysé pour le ramener à l'état d'oxyde, que l'on réduit ensuite à nouveau pour obtenir du germanium pur. Malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, il est difficile de descendre en dessous de 10^{-6} atomes d'impuretés par atome de germanium, quantité que l'analyse spectrographique ne peut d'ailleurs déceler.

Il y a d'ailleurs des raisons de croire que toutes les impuretés dans le germanium ne sont pas actives, c'est-à-dire que toutes ne contribuent pas à créer des niveaux d'énergie d'impuretés. Il est en effet possible très souvent de changer le type de conductibilité d'un échantillon de germanium très pur par simple traitement thermique. Le maximum de vitesse de réaction pour le passage de la conductibilité n à la conductibilité p se trouve vers 500° C, et pour le passage inverse vers 800° C. Ces phénomènes s'expliquent facilement si l'on admet la

présence de deux types d'impuretés, l'un responsable de la conductibilité n, l'autre de la conductibilité p et qui pourraient se trouver soit en positions interstitielles dans le réseau du germanium, soit en positions substitutionnelles. Elles ne seraient actives que dans le premier cas, et l'un des types viendrait occuper des positions interstitielles, de préférence vers 500° C, l'autre vers 800° C (14).

Il est impossible de spécifier les impuretés qui sont présentes dans un échantillon de germanium, puisque l'analyse spectrographique ne donne rien sur du germanium pur.

Redresseurs au germanium à voltage inverse élevé.

1. Historique. — La nécessité d'obtenir des redresseurs mélangeurs fonctionnant aux très hautes fréquences radar avait conduit des chercheurs anglais et américains en 1940 à étudier des redresseurs formés d'un bloc de silicium auquel on avait intentionnellement ajouté des impuretés acceptrices et sur lequel était appuyée une pointe de tungstène formant un contact d'environ 10^{-6} cm² de surface. Pendant ce temps, des chercheurs allemands étudiaient des redresseurs similaires mais où le semi-conducteur était du germanium avec des impuretés donatrices. Par la suite les Américains étudièrent eux-mêmes les redresseurs au germanium. Les caractéristiques de ces redresseurs ne diffèrent que peu de celles que laissent prévoir la théorie et les différences peuvent s'expliquer sans grande peine comme l'a montré Bethe (10). En particulier, à cause de l'effet d'abaissement de la barrière de potentiel par la charge image, on trouve que le courant inverse, c'est-à-dire dans la direction de grande résistance, augmente rapidement dès qu'on dépasse des voltages de l'ordre de 5 V.

En 1944, Benzer et Lark-Horovitz qui poursuivaient des recherches sur le germanium à Purdue University (U. S. A.) découvrirent qu'en utilisant du germanium d'une grande pureté, il était possible de faire des redresseurs dans lesquels l'impédance inverse restait très élevée jusqu'à des voltages appliqués aussi élevés dans certains cas que 450 V.

Les caractéristiques d'un redresseur typique de fabrication commerciale (redresseur : 1N 34 de Sylvania) sont données figure 2. On remarque en particulier l'excellent rapport entre le courant direct et le courant inverse, le voltage inverse élevé que peut supporter le redresseur et la région à résistance dynamique négative dans laquelle le courant augmente lorsque le voltage diminue.

Les formules théoriques ne représentent que d'une manière très lointaine les caractéristiques d'un tel redresseur. Si la région à pente dynamique négative peut s'expliquer par un échauffement du contact

aux forts courants, par contre il est difficile de voir comment la barrière peut être assez épaisse pour que l'effet tunnel ne cause pas une augmentation rapide du courant lorsque le voltage appliqué atteint 60 V. Il y a plus grave encore : la caractéristique dans le sens direct peut bien se représenter par une formule du type :

$$i = i_s \left[e^{\frac{1}{\beta} V} - 1 \right]$$

ainsi que le prévoit la théorie, mais alors qu'à la température ordinaire on devrait avoir $\beta = \alpha = 1/40$ V. on trouve en réalité $\beta \sim 1/20$ V. De plus, la valeur mesurée du courant de saturation est de l'ordre de quelques dixièmes de microampère au lieu d'être de l'ordre de quelques millièmes de microampère, comme le prévoit la théorie. Enfin la caractéristique inverse pour de faibles voltages appliqués n'est pas

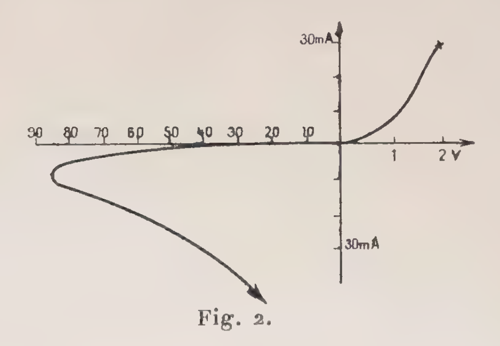


Fig. 2.

représentée même en première approximation par une équation du type (1) avec les mêmes constantes que la caractéristique directe.

Les redresseurs au germanium à voltage inverse élevé donnent des résultats contraires à la théorie également en ce qui concerne le changement des caractéristiques de redressement lorsque l'on varie la nature du métal qui constitue la pointe : en effet, à condition de prendre soin que la surface du contact reste constamment la même, on n'observe aucun changement notable des caractéristiques quel que soit le métal utilisé pour la pointe, tandis que théoriquement on devrait s'attendre à trouver des variations qui pourraient peut-être aller jusqu'à un renversement du sens de redressement lorsqu'on utilise des métaux de travaux d'extraction différents. En tous cas la variation de i_s avec T :

$$i_s \sim \exp \left[- \frac{\Phi e}{kT} \right] \qquad (2)$$

devrait dépendre du métal utilisé tandis qu'on trouve, quel que soit le métal, une variation du type (2) mais avec $\Phi = 0{,}7$ ev.

2. La théorie de Brattain. — En 1948, Brattain a proposé une nouvelle théorie des phénomènes de redressements dans les contacts germanium-métal (16). Essentiellement, Brattain admet qu'il existe au voisinage de la surface, et du fait de la présence de celle-ci, ou d'oxygène adsorbé, des niveaux d'énergie discrets qui sont susceptibles de capter les électrons et ne les relâchent que très difficilement. Selon cette théorie, il y aurait donc en permanence, même en l'absence de contacts métalliques, une charge négative accumulée à la surface (fig. 3). Il est alors facile de voir qu'il doit se former au voisinage de la surface une barrière de potentiel dans laquelle les électrons libres du germanium sont repoussés vers l'intérieur du semi-conducteur par le champ qui y règne et qui est dû à la charge superficielle. La barrière de potentiel est selon cette théorie toujours présente et le redressement prend place entre la masse même du semi-conducteur et sa surface à laquelle le contact métallique est appliqué. La région

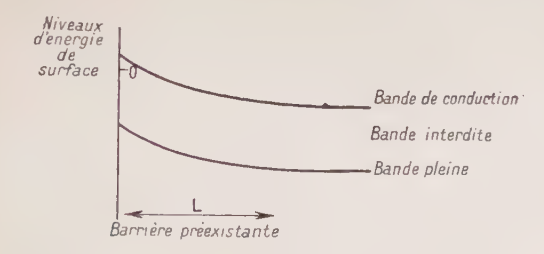


Fig. 3.

superficielle dans laquelle se trouvent les niveaux d'énergie discrets ou états de surface postulés par Brattain ne peut avoir que quelques distances inter-atomiques d'épaisseur. Elle ne devrait donc pas avoir de conductibilité latérale importante et le calcul du courant qui traverse cette barrière peut se faire comme précédemment. On trouve ainsi :

$$i = \frac{1}{2} Ane \left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left[-\Phi/\alpha\right]\left[e^{(\gamma\alpha)V} - 1\right] \qquad (3)$$

Φ : hauteur de la barrière de potentiel,

A : surface du contact.

La théorie explique évidemment que les caractéristiques du contact ne dépendent pas de la nature du métal qui le forme. Elle permet également de rendre compte, ainsi qu'on le verra plus loin, de certains aspects des phénomènes de transistance. Toutefois la difficulté reste entière en ce qui concerne les valeurs du courant de saturation, le fait que des voltages inverses de 400 V. demanderaient des barrières extrêmement épaisses et, en un mot, tout ce qui concerne

les caractéristiques des redresseurs pour des voltages appliqués dans le sens de haute résistance.

Les formules (3) ont été établies pour un semi-conducteur sans conductibilité intrinsèque appréciable. Ceci n'est pas le cas du germanium dans lequel la densité de trous et d'électrons libres dans un échantillon absolument pur serait de $N = 3{,}3 \times 10^{13}$ porteurs par centimètre cube à la température ordinaire. Brattain a remarqué qu'il y avait là une cause d'augmentation du courant inverse, les trous positifs de la masse du semi-conducteur étant susceptibles de diffuser vers la barrière et de la passer sans difficulté. La valeur du courant inverse dû à cet effet se calcule aisément, si l'on remarque que le mouvement des trous vers la barrière est dû presque entièrement à un phénomène de diffusion thermique. Le courant de trous qui entre dans la barrière s'exprime donc par la formule :

$$i_{p1} = p_0 e (D/\tau)^{1/2}$$

où D est le coefficient de diffusion des trous (40 cm.) à la température ordinaire. τ est la durée de vie pour la formation d'une paire trou-électron, au moins égale à 10^{-7} secondes ainsi qu'il résulte des expériences sur les transistors et de celles plus récentes de Brattain et Bardeen sur le déplacement des trous dans le germanium (17) et p_0 est le nombre de trous à l'équilibre dans le germanium soit environ 10^{12} par centimètre cube pour le germanium utilisé dans les diodes à voltage inverse élevé. A ce terme, il convient d'ajouter le courant dû aux trous qui prennent naissance dans la barrière même, soit, si L est l'épaisseur de la barrière :

$$i_{p2} = L p_0 e / \tau.$$

A la température ordinaire, les valeurs numériques de ces deux termes sont du même ordre de grandeur que i_s. Elles augmentent à peu près aussi vite avec la température que i_s. En tous cas, même en tenant compte du courant inverse de trous, il reste un facteur de 100 à expliquer entre les valeurs expérimentales et théoriques de i_s.

La théorie de Brattain conduit à prévoir que le courant direct est formé principalement de trous, au moins aux voltages modérés. Ce résultat est très important pour la théorie des phénomènes de transistance, et une nouvelle théorie du redressement dans *Ge* ne pourra être considérée comme acceptable que si elle conduit au même résultat.

3. **Etudes sur redresseurs au germanium.** — Que l'on admette ou non la théorie de Brattain, il apparaît comme certain que les traitements de surface ont une grande importance sur les caractéristiques des redresseurs au germanium. Nous avons donc essayé d'examiner

l'influence exacte de ces traitements dans l'espoir qu'une telle étude permettrait de se faire une idée théorique satisfaisante des phénomènes de redressement qui ont lieu au voisinage du contact métal-germanium.

A. Traceur de caractéristiques électroniques. — Le relevé au moyen de voltmètres et de microampèremètres de la caractéristique courant-voltage d'un redresseur ou *a fortiori* d'un transistor est une opération longue et qui ne peut évidemment s'effectuer pendant la durée même des traitements que l'on fait subir aux redresseurs considérés. Quoiqu'il soit nécessaire d'utiliser cette méthode si l'on désire relever des caractéristiques précises nous avons trouvé qu'il était utile de disposer d'un moyen de relever les caractéristiques de redresseurs et de transistors d'une manière quasi instantanée. L'appareil que nous avons construit ne peut pas servir à faire des mesures de précision, mais l'aspect général des caractéristiques y apparaît fort clairement.

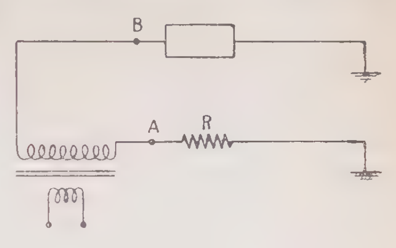


Fig. 4.

Le principe des traceurs de caractéristiques électroniques est connu depuis longtemps et est représenté figure 4. Un voltage alternatif est appliqué à travers un transformateur T entre une borne du redresseur à étudier et une résistance R. Les autres bornes du redresseur et de la résistance sont à la masse. On trouve alors au point B le voltage appliqué au redresseur et au point A un voltage égal au produit de la résistance R par le courant qui traverse le redresseur. Ces voltages peuvent être amplifiés par des amplificateurs à courant continu, avant d'être appliqués aux plaques horizontales et verticales d'un tube cathodique sur la face duquel apparaît le tracé de la caractéristique.

Etant donné la gamme importante de voltages et de courants que devait couvrir cet appareil, nous avons utilisé un dispositif de commutation qui permet d'appliquer aux redresseurs des voltages compris entre $V_{max} = \pm 2{,}7$ V. et $V_{max} = \pm 390$ V. et de varier la résistance R entre 250 ohms et 240 kiloohms, afin de mesurer les caractéristiques de redresseurs d'impédances très variées. Il était important que la face du tube cathodique soit toujours utilisée au mieux, quelle que soit la position des commutateurs de voltages et de résistances. Remarquons que si le voltage appliqué au transformateur T a une valeur de crête V et si la résistance R est donnée, alors quelle que soit la caractéristique du redresseur considérée, on en observera que la portion qui dans le plan V, i est comprise à l'inté-

rieur d'un losange dont les sommets ont comme coordonnées ($\pm$ V, o) et (o, $\pm$ V/R). Il en résulte que les voltages qui apparaissent aux points A et B sont eux-mêmes compris à l'intérieur d'un losange dont les sommets ont comme coordonnées ($\pm$ V, o) et (o, $\pm$ V). Si

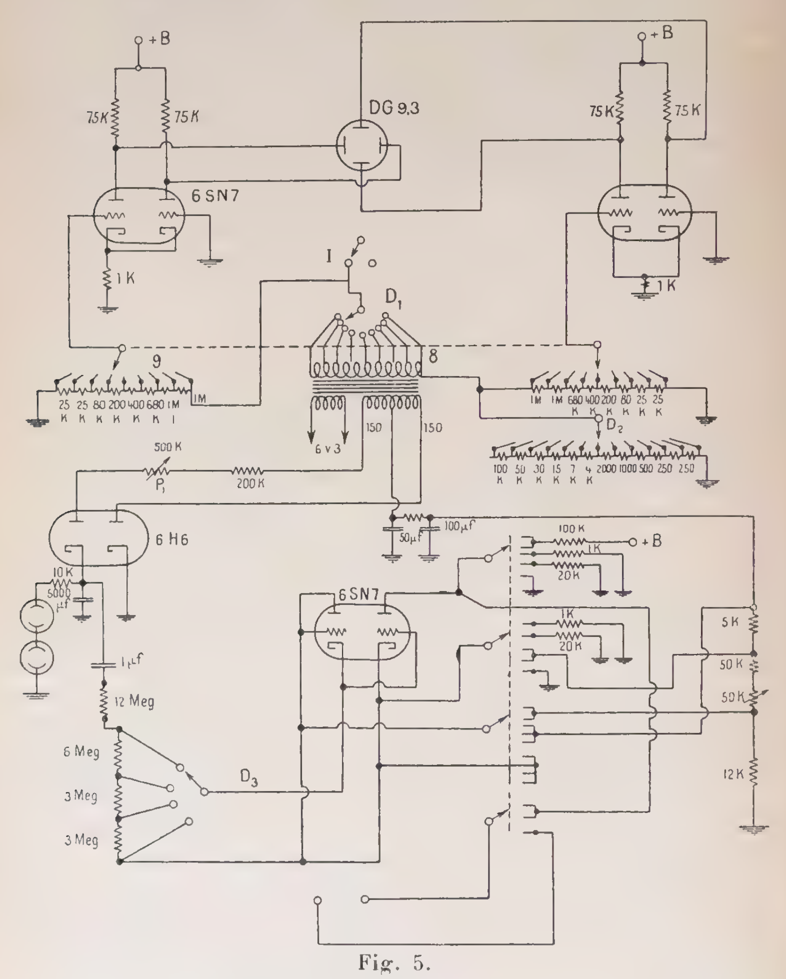


Fig. 5.

la sensibilité de déflection du tube cathodique est à peu près la même dans les deux directions horizontale et verticale, ce losange occupera la quasi-totalité de la face du tube cathodique, à condition que les gains des amplificateurs verticaux et horizontaux soient égaux entre eux et inversement proportionnels à V.

Le dispositif de commutation utilisé et représenté sur la figure 5

permet de réaliser cette condition. Toutefois, le tube cathodique que nous avions à notre disposition avait des caractéristiques de déflection dans le sens horizontal et vertical très différentes, ce qui nous a contraint à utiliser des amplificateurs de types différents dans les deux directions. La déflection dans le sens horizontal est obtenue par un amplificateur triode simple, tandis que la déflection dans le sens vertical est obtenu par une double triode fonctionnant en amplificateur inverseur de phase couplé par la cathode. Il serait avantageux de pouvoir utiliser cette dernière disposition dans les deux directions, car il en résulte une meilleure élimination du 50 périodes toujours gênant vu la grande impédance du circuit de grille, mais le tube DG9-3 demande une déflection asymétrique dans le sens horizontal.

Les commutateurs peuvent être gradués directement en voltages appliqués et résistances séries, mais il serait plus avantageux d'obtenir les échelles voltage et courant maximum. Une abaque collée sur l'appareil permet d'effectuer la transformation sans calcul.

Une position supplémentaire du commutateur de résistance série est prévue dans laquelle la résistance série est nulle. Ceci perme d'appliquer aux redresseurs des surcourants ou des surtensions considérables, qui comme nous le verrons plus tard modifient d'une manière permanente leurs caractéristiques.

Le traceur de caractéristiques a été prévu pour étudier non seulement les redresseurs mais aussi les transistors et même les lampes à vide si besoin s'en faisait sentir. A cette fin, un générateur de courant d'émetteur (ou de tension grille) a été prévu. Il comprend la double diode 6H6 (V_3) et la double triode 6SN7 (V_4). Ce générateur fournit des tensions ou des courants en « escalier », c'est-à-dire des tensions qui restent constantes pendant une période du courant alternatif appliqué au transformateur T et qui changent de valeur d'une manière discontinue à la fin de chaque période.

Pour produire ces tensions, on utilise un enroulement 150 V-0-150 V du transformateur T. Le point milieu de cet enroulement est connecté à une des plaques de la 6H6 dont la cathode correspondante est à la masse. Une des extrémités de l'enroulement est reliée à un condensateur de grande valeur. Cette moitié de l'enroulement constitue donc un redresseur susceptible de fournir un voltage négatif d'environ 200 V. qui est utilisé ailleurs dans l'appareil après filtrage.

Le voltage qui apparaît entre l'autre extrémité du transformateur T et la masse est indiqué figure 6. Ce voltage est appliqué à l'autre section de la 6H6 à travers une grande résistance variable P1. La cathode de cette section est connectée à un condensateur C qui se charge légèrement sur chaque pointe du voltage appliqué à la diode. L'augmentation de voltage du condensateur lors de chaque pointe dépend de la valeur de la résistance série. Lorsque le voltage aux

bornes des deux lampes au néon N_1, N_2 atteint la somme des tensions d'allumage de celles-ci, le condensateur se décharge brusquement à travers ces lampes jusqu'à leur tension d'extinction. Le voltage aux bornes des lampes au néon a ainsi la forme en « escalier » désirée. Selon la valeur de la résistance R il est possible de régler le nombre de marches entre 3 et 8. Le fonctionnement est parfaitement stable dans le temps pour des périodes de plusieurs heures.

Le voltage ainsi obtenu est appliqué à travers le condensateur de couplage C, qui a été choisi de très grande valeur à cause des valeurs très basses des fréquences qu'il doit passer correctement (jusqu'à 6 périodes) à un diviseur de tension commandé par un commutateur. La sortie du diviseur de tension est appliquée à la grille d'une sec-

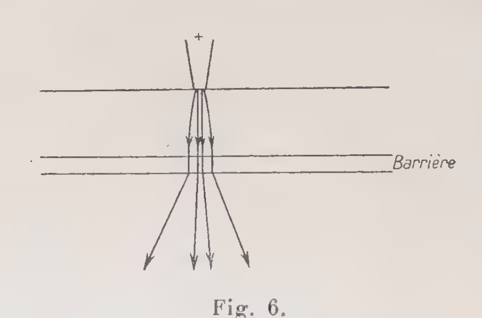


Fig. 6.

tion de la 6SN7, V4. La tension de sortie qui est appliquée soit à l'émetteur, soit à la grille, du transistor ou de la lampe à étudier, peut être prise selon la position du commutateur D_4, soit sur la cathode de cette 6SN7. Le tableau I donne les différentes valeurs des tensions et courants de sortie et des impédances internes que l'on peut ainsi obtenir selon les positions des commutateurs D_3 et D_4. La deuxième section de la lampe 6SN7 est utilisée en diode et sert à la restauration de la composante continue sur la grille de la première section. Sa cathode est ramenée à un voltage tel que la première marche de la tension en escalier de sortie soit toujours zéro. Une extrémité du diviseur de tension est d'ailleurs ramenée au même voltage.

Un potentiomètre P permet de régler la tension appliquée à la cathode de cette seconde portion de la 6SN7.

Le tableau suivant donne la liste des voltages et courants dont l'on peut disposer, sur l'émetteur ou la grille de l'appareil étudié.

On y a indiqué, en fonction des positions de D_3 et D_4 les impédances internes du générateur et les courants ou voltages maxima de sortie avec leurs signes :

Position de D_4	Impédance interne	Position de D_3			
		1	2	3	4
1	1 000 W	0	+ 1 mA	+ 2 mA	+ 4 mA
2	5 000 W	0	+ 1 mA	+ 2 mA	+ 4 mA
3	1 000 W	0	— 1 V	— 2 V	— 4 V
4	20 000 W	0	— 20 V	— 40 V	— 80 V

Le commutateur D_4 possède une cinquième position dans laquelle la borne « émetteur » de l'appareil est reliée non pas au générateur de tension en escalier mais à une autre borne qui peut être connectée à n'importe quel circuit extérieur. De même, un permutateur l_1 permet de connecter la borne « collecteur » à une autre borne de l'appareil. Il est ainsi possible sans déconnecter le redresseur ou le transistor que l'on étudie, de l'introduire dans un circuit extérieur afin de mesurer ses caractéristiques avec précision.

B. Vis micrométrique pour le montage des redresseurs et transistors. — Afin de faciliter le montage des redresseurs et des transistors nous avons utilisé une vis micrométrique. Le pas de la vis elle-même est de 1/2 mm. et le germanium lui est fixé. La pointe métallique est montée dans une pièce de laiton et elle est ajustée avant le contact. On peut ensuite approcher plus ou moins la pièce de germanium afin de régler la pression de contact.

Le germanium est cuivré électrolytiquement du côté opposé du contact, avant montage. Nous avons utilisé pour le cuivrage une solution de sulfate de cuivre, à laquelle étaient ajoutées quelques gouttes d'acide perchlorique et acétique, ce qui augmentait l'adhérence du dépôt obtenu. On peut ensuite, si nécessaire, faire de bonnes soudures à l'étain sur le dépôt de cuivre.

L'appareil est prévu afin que deux pointes puissent être simultanément mises au contact du germanium pour les études sur les transistors.

Le métal utilisé pour les pointes dans nos études était du fil de 12/100e de millimètre de diamètre, soit de constantan, soit de bronze de béryllium. La pointe elle-même est taillée à la meule, ou sectionnée en biseau entre une pièce métallique et une lame de rasoir. Les bavures sont ensuite éliminées par polissage électrolytique. Aucune différence notable n'a pu être notée entre les résultats obtenus en utilisant différents matériaux pour les pointes métalliques. Les pointes en bronze de béryllium sont plus élastiques, mais plus difficiles à ajuster que celles en constantan.

Lorsque la pointe a été pressée avec une force de quelques grammes

sur une surface de germanium poli, on observe au microscope que son extrémité s'est aplatie. Le rayon de la portion aplatie est de l'ordre de 5 à 10 microns. La surface du contact métal-semi-conducteur doit donc être de l'ordre de 10^{-6} cm² en admettant que le contact électrique soit bon sous toute la région aplatie de la pointe.

Les pointes utilisées sont généralement fixées à des tubes de nickel de 1 mm. de diamètre extérieur dans lesquels elles sont serties et soudées par points. Ce tube de nickel est lui-même placé à l'intérieur d'un tube de laiton ou d'acier de 3 à 4 mm. de diamètre extérieur duquel il est isolé par plusieurs couches de cellulose gommée enroulées autour du tube de nickel et enduites de vernis à la bakélite. Ceci permet de maintenir les pointes en position par rapport au micromètre en les serrant par des vis de blocage sans que cette dernière opération n'en cause un déplacement une fois qu'elles ont été ajustées.

C. Influence des traitements de surface sur les caractéristiques des redresseurs au germanium. — La série de courbes donnée dans la figure 7 indique assez clairement l'influence des traitements de surface sur les caractéristiques des redresseurs au germanium.

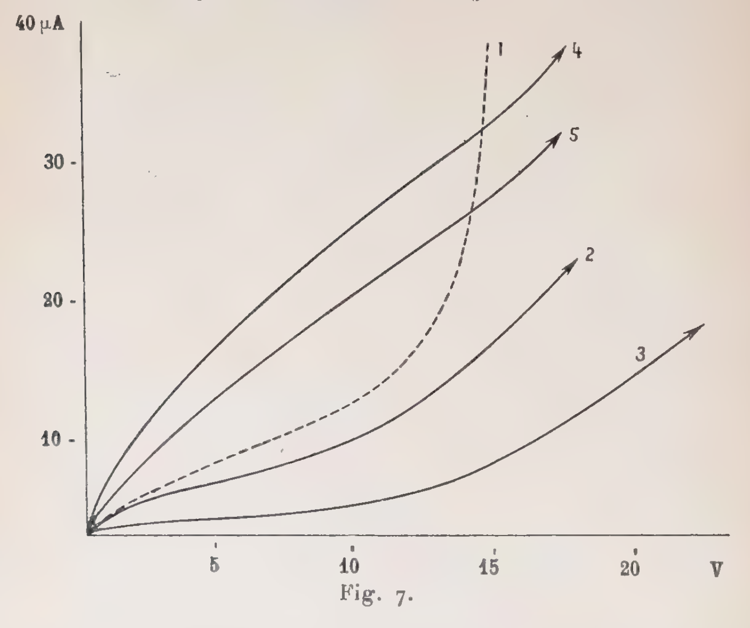


Fig. 7.

La courbe n° 1 se rapporte à une cassure fraîche et qui n'a pas été traitée. Il est très difficile d'empêcher les pointes de glisser sur une telle cassure et le redresseur obtenu est assez instable. Aussi cette courbe ne peut-elle être considérée que comme une indication assez

grossière de la forme de la caractéristique réelle. Le voltage inverse applicable est modéré, de l'ordre d'une vingtaine de volts et nous pensons que la caractéristique observée pourrait probablement s'expliquer d'une manière satisfaisante soit par la théorie de Mott ou de Bethe, soit par celle de Brattain. Il ne semble pas possible d'obtenir sur une cassure fraîche des voltages inverses très élevés. De plus, comme on le verra plus loin, l'effet transistor, quand il existe, est toujours faible et ne donne jamais lieu à un gain de courant.

Après que la courbe n° 1 ait été relevée, l'échantillon de germanium fut poli d'abord à la meule au carborundum, puis au papier émeri très fin. La surface était alors devenue micro-cristalline et le redressement avait presque totalement disparu.

Le germanium poli fut ensuite soumis à un traitement électrolytique dans une solution d'acide perchlorique et d'acide acétique en parties égales. Nous avons d'ailleurs vérifié que de nombreuses autres solutions d'électrolyte donnaient des résultats analogues. Dans la solutation utilisée, il apparaît un précipité brun au cours du traitement. Un précipité analogue peut être produit en déposant des traces de GeO^2 dans la solution.

Un voltage de 4 V. fut appliqué au germanium servant comme anode pendant 2 minutes. En utilisant la même pointe que précédemment on constitua alors un redresseur avec le germanium ainsi traité.

La caractéristique de ce redresseur est donnée par la courbe 2. Il convient de remarquer que l'on ne peut obtenir un redresseur stable qu'à condition de le soumettre pendant environ 1 seconde à un surcourant obtenu en appliquant 4,5 V. sans résistance série.

Afin d'illustrer la variation de redressement avec la température, la courbe n° 3 fut relevée sur ce même redresseur sans autre traitement à une température de — 12° C.

La courbe n° 4 représente la caractéristique inverse du même redresseur après qu'on lui ait appliqué pendant 3 à 4 secondes une tension de 195 V. sans résistance série. Au cours de cette opération, la température s'élève beaucoup, ainsi qu'on s'en aperçoit du fait que la caractéristique observée sur l'oscilloscope ne tend vers une valeur stable qu'après une vingtaine de secondes, temps nécessaire pour que la température reprenne sa valeur d'équilibre.

La courbe n° 5 a été relevée sur ce même redresseur sans autre traitement, à la température de — 12° C.

La figure 7 *bis* représente une série d'opérations analogues effectuées sur un redresseur au germanium de fabrication commerciale (1N34 de Sylvania). Le redresseur avait préalablement été vidé de la cire qui enrobe le contact par dissolution dans un solvant afin d'éviter que cette cire ne fonde lors des traitements électriques. Il est évident que seules les courbes correspondant aux numéros 2, 3, 4 et 5 ont pu être relevées.

Nous avons fait de nombreuses autres expériences analogues aux deux décrites ci-dessus avec des résultats en tous points semblables aux précédents. Aussi allons-nous limiter la discussion à celles-ci qui peuvent être considérées comme typiques.

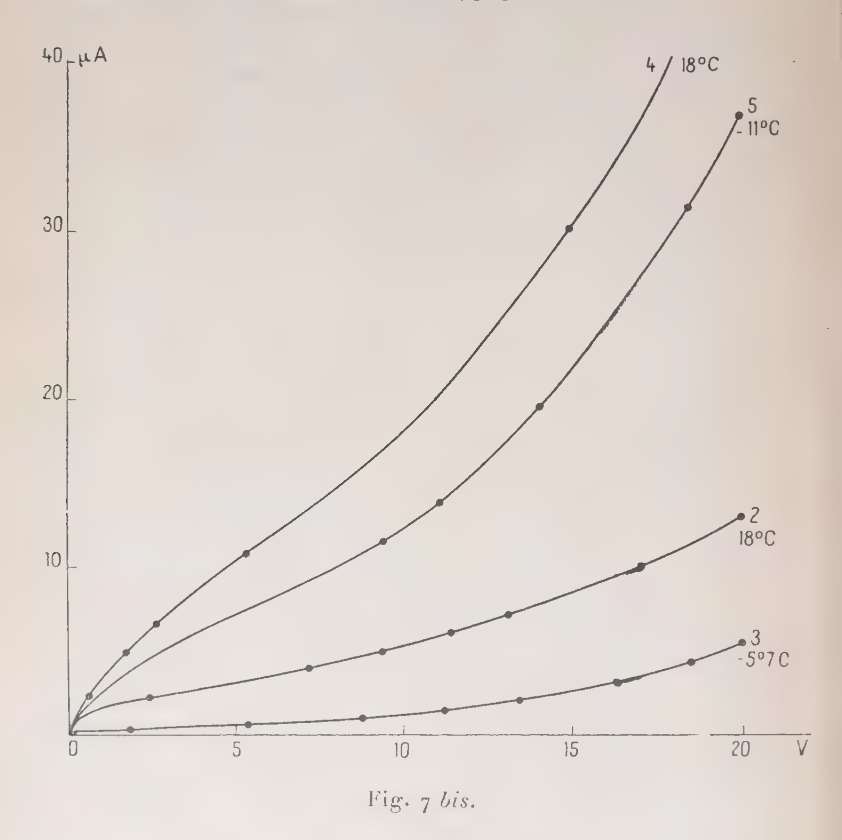


Fig. 7 *bis*.

D. Discussion des résultats expérimentaux précédents. — Nous ne discuterons pas la courbe n° 1 trop imprécise et d'ailleurs ainsi que nous l'avons mentionné, probablement explicable par des théories existantes.

Les principales différences entre les courbes 2 et 3 d'une part, 4 et 5 d'autre part, sont les suivantes :

Pour les courbes 2 et 3 :

1° la courbe $i = F(V)$ est convexe vers le haut pour les voltages appliqués jusqu'à environ 2 V., après quoi elle devient convexe vers le bas. Au contraire, pour les redresseurs formés électriquement

(courbe 4), la courbe reste convexe vers le haut jusqu'à des tensions appliquées de 25 à 30 V ;

2° les voltages inverses sont du même ordre de grandeur pour les courbes 2 et 4 (ou 3 et 5). Par contre, les résistances dans le sens inverse sont nettement plus faibles pour les contacts formés électriquement ;

3° l'influence de la température est relativement beaucoup moins marquée sur les contacts formés électriquement que sur ceux qui ne l'ont pas été. Par contre, aux très faibles voltages appliqués (moins de 1/10 de volt) l'augmentation de courant est presque la même dans les deux cas.

Ces remarques nous ont suggéré un nouveau modèle théorique pour les redresseurs germanium-métal que nous allons maintenant décrire.

E. Modèle théorique de redresseurs au germanium. — Toutes les propriétés observées des redresseurs au germanium s'expriment d'une manière satisfaisante si l'on admet qu'il existe une barrière de potentiel, non pas a la surface du semi-conducteur ou du contact de celui-ci avec le métal, mais bien dans le corps même du semi-conducteur, quoiqu'au voisinage immédiat de la surface. Les considérations qui nous ont amenés à cette conception sont les suivantes :

1° Il semble bien tout d'abord que l'on doive admettre que la barrière existe même en l'absence de contact métallique, sinon il serait incompréhensible que la nature du métal n'influe pas sur les caractéristiques d'une manière sensible.

2° D'autre part, la forme observée des caractéristiques à bas voltage inverse s'explique bien si l'on admet l'existence d'une certaine conductibilité superficielle du germanium. Brattain (18) a d'ailleurs pu mesurer directement sur des échantillons traités spécialement, il est vrai, et ayant une résistance inverse très faible et une conductibilité superficielle mesurable. Cette conductance de surface peut être expliquée par la présence de ce que l'on nomme une couche d'inversion de Schottky. Si la hauteur de la barrière de potentiel est suffisante, le niveau de Fermi au voisinage de la surface peut devenir plus proche de la bande pleine que de la bande de conduction. La couche superficielle contient alors des trous libres, qui peuvent être assez nombreux sans que cependant il passe un courant transverse à la surface, parce que le courant de conduction de ces trous est exactement compensé par un courant de diffusion.

Il y a cependant des difficultés à expliquer les caractéristiques des redresseurs au germanium en se basant sur cette théorie, en particulier, parce que les densités de courant traversant la barrière calculées théoriquement sont trop faibles. Aussi allons-nous proposer un autre modèle qui, on le verra, est plus satisfaisant sur ce point. Les calculs

qui suivront, sur l'effet de la conductance de surface, seraient toutefois applicables aussi bien aux deux modèles considérés.

La théorie de Brattain est basée en partie sur le fait que pour obtenir des détecteurs au germanium à haut voltage inverse, il est nécessaire de se livrer sur le germanium à un polissage électrolytique où le germanium sert d'anode, ou à un traitement chimique ayant un effet analogue et que par conséquent il est assez naturel d'imaginer que de l'oxygène puisse être adsorbé à la surface du germanium. Mais nous pensons qu'il n'est pas non plus impossible que l'oxygène ne soit pas seulement présent dans une couche de quelques distances interatomiques d'épaisseur et qu'il puisse diffuser à quelque distance à l'intérieur du germanium.

Les dimensions relatives de la maille du germanium et du rayon de l'ion O^{-}, permettent en effet une telle diffusion.

Même si la vitesse de diffusion est pratiquement nulle à la température ordinaire, ce que la stabilité relative des caractéristiques des détecteurs avec le temps laisse supposer, il peut très bien ne pas en être de même à la température assez élevée, probablement supérieure à 300° C, qui doit être atteinte lors du formage électrique, opération qui consiste à faire passer un surcourant dans la pointe du détecteur et qui est nécessaire pour que celui-ci prenne une caractéristique stable. Si d'ailleurs ce traitement est prolongé pendant un temps suffisamment long, il pourra même arriver que l'oxygène atmosphérique pénètre lui-même dans le réseau. Rappelons qu'il suffirait de 10^{-6} atomes d'oxygène par atome de germanium pour changer le type de conductibilité de celui-ci.

Dans ces conditions, nous avons fait l'hypothèse que la région superficielle du germanium utilisé dans les détecteurs contenait plus d'impuretés acceptrices, probablement d'oxygène, que d'impuretés donatrices. Pour expliquer les valeurs observées, des courants inverses, nous verrons aussi qu'il est nécessaire d'admettre que la transition entre le germanium p en surface et n en profondeur est très graduelle et se prolonge sur une épaisseur supérieure à celle de la barrière qui se forme au contact n-p.

Nous avons ainsi été amenés à étudier théoriquement les caractéristiques courant-voltages des contacts germanium n-germanium p.

F. Théorie des contacts Ge n — Ge p. — a) *Etudes déjà publiées.* — La première théorie du redressement des contacts entre semiconducteurs de types de conductibilités opposées semble être due à Davydov (7). Davydov s'est intéressé à l'oxyde de cuivre dont la conductibilité intrinsèque est négligeable, alors que pour le germanium, elle constitue le phénomène le plus important à considérer.

Divers autres chercheurs, en particulier Shockley (19) et Fan (20) ont étudié les contacts n-p dans le germanium, mais tandis que le

dernier ne s'est intéressé qu'aux conditions d'équilibre (calcul de la différence de potentiel de contact), Shockley a étudié surtout le cas d'une transition plus rapide que la barrière et il a admis que les dimensions n et p étaient indéfinies dans les deux directions. De plus, les résultats publiés de Shockley sont très incomplets quant au calcul des caractéristiques courant-voltage. Le résultat le plus important est que dans le cas considéré par Shockley le courant aux très faibles voltages est donné par une expression de la forme :

$$i = i_s[e^{V_0/\alpha} - 1]$$

où α comme partout ailleurs dans cette étude est égal à kT/e, c'est-à-dire 1/40 V. à la température ordinaire. Ce résultat est démontré à partir de l'hypothèse que, pour les faibles valeurs de V_0, presque toute la chute de voltage prend place dans la région centrale de la barrière où presque toutes les impuretés sont ionisées.

Nous avons dû reprendre en grande partie et développer considérablement les calculs déjà publiés, pour pouvoir appliquer ces résultats aux cas qui nous intéressent.

b) *Equations générales des barrières* n-p *dans le germanium.* — Nous utiliserons les notations suivantes :

n/e : nombre d'électrons libres par centimètre cube,

p/e : nombre de porteurs libres par centimètre cube,

V : potentiel électrique,

$y = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V =$ champ électrique,

σ : conductibilité locale,

r : nombre des paires trou-électron produites par excitation thermique par centimètre cube, par seconde,

M/e : nombre de trous et d'électrons libres dans du germanium parfaitement pur à la température considérée,

n_i/e : nombre de centres d'impuretés acceptrices par centimètre cube.

S'il y a des impuretés donatrices, n_i sera compté négativement :

$\varepsilon_0 =$ Permittivité du vide,

$K =$ Constante diélectrique du germanium, environ 18.

Dans ces conditions et en remarquant que le nombre de paires trou-électron produites par centimètre cube par seconde en excès du nombre de paires qui se recombinent est égal à :

$$r\left(1 - \frac{np}{M^2}\right).$$

On obtient les formules suivantes entre les différentes quantités considérées :

$$\mu_n \frac{\partial}{\partial x}\left[ny + \alpha \frac{\partial n}{\partial x}\right] = r\left(1 - \frac{np}{M^2}\right) \qquad (4)$$

$$\mu_p \frac{\partial}{\partial x}\left[py - \alpha\frac{\partial p}{\partial x}\right] = -r\left(1 - \frac{np}{M^2}\right) \tag{5}$$

$$\frac{\varepsilon_0 K}{4\pi}\frac{\partial y}{\partial x} = p - n - n_i \tag{6}$$

$$\sigma = \mu_p p + \mu_n n. \tag{7}$$

c) *Hypothèses simplificatrices.* — Afin de simplifier les calculs nous nous limiterons aux cas unidimensionnels, c'est-à-dire aux cas où le contact est de grandes dimensions dans toutes les directions et où la surface est plane. Nous choisirons l'origine des coordonnées sur la surface de contact même, c'est-à-dire au point où $n_i = 0$ et puisque nous avons admis que la transition s'étendait sur une épaisseur plus grande que la barrière, nous poserons :

$$n_i = ax.$$

Enfin, nous ne tiendrons pas compte de la différence entre μ_p et μ_n que nous remplacerons toutes deux par $\mu = 2\,000$ cm²/sec./V. à la température ordinaire. Tous les calculs sont effectués dans le système d'unité pratique où $\varepsilon_0 = 1/9 \cdot 10^{-11}$.

Dans ces conditions les formules (4 à 7) deviennent :

$$\mu[ny - \alpha n']' = r\left(1 - \frac{np}{M^2}\right) \tag{8}$$

$$\mu[py - \alpha p']' = -r\left(1 - \frac{np}{M^2}\right) \tag{9}$$

$$\frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y' = p - n - ax \tag{10}$$

$$\sigma = \mu(p + n). \tag{11}$$

Remarquons maintenant que la barrière même va se composer de deux régions distinctes :

1° Dans la région centrale, au voisinage de $x = 0$, le champ électrique est considérable et le nombre de porteurs est beaucoup plus petit qu'à l'équilibre. On peut alors complètement négliger le terme np devant M^2.

2° De chaque côté de la barrière il existe des régions de transition où np est plus petit que M^2 sans qu'on puisse complètement le négliger.

A cause de la difficulté qu'il y a à résoudre même d'une manière approximative, les équations obtenues lorsque np n'est pas négligeable devant M^2, nous diviserons le problème en deux parties :

1° Le cas où un voltage inverse suffisant étant appliqué à la barrière, l'épaisseur de la région où np est véritablement négligeable est suffisante pour que presque tout le courant observé soit produit dans cette région. On pourra alors calculer ce courant en admettant que les équations simplifiées sont valables jusqu'au point où la conducti-

bilité calculée d'après (11) devient égale à la conductibilité d'équilibre :

$$(12) \qquad \sigma = \mu(4M^2 + n_i^2)^{1/2} = \mu(4M^2 + a^2x^2)^{1/2}$$

et qu'à partir de ce point les conditions d'équilibre sont totalement satisfaites. Nous négligerons de plus la partie du courant qui dans des conditions d'équilibre est portée par les électrons dans la région p ou par des trous dans la région n. Cette méthode de calcul semble très suffisante pour calculer la valeur du courant inverse pour des voltages modérés appliqués.

2° Lorsque le voltage appliqué est très faible ou lorsqu'il est appliqué dans la direction de faible résistance, la méthode précédente est inapplicable. Nous reprendrons alors la méthode utilisée alors par Shockley avec quelques modifications pour tenir compte des conditions spéciales de notre problème.

d) *Cas des voltages modérés appliqués.* — Les équations (8 à 11) s'écrivent alors :

$$\mu[ny + \alpha n'] = C + rx \qquad (13)$$
$$\mu[py - \alpha p'] = C - rx \qquad (14)$$
$$\frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y' = p - n - ax \qquad (10)$$
$$\sigma = \mu(p + n). \qquad (11)$$

On peut les simplifier en utilisant comme inconnues σ et y.

On trouve ainsi :

$$\sigma y = (2C + \alpha\mu a) + \mu\alpha \frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y'' \qquad (15)$$
$$\mu y\left[\frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y' + ax\right] - \alpha\sigma' + 2rx = 0. \qquad (16)$$

Dans la région centrale de la barrière y est très fort. Il en résulte que σ est extrêmement faible et le terme $\alpha\sigma'$ est totalement négligeable dans l'équation (35). Lorsque ce terme devient important, on vérifiera par la suite que le terme $\mu\alpha \frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y''$ est totalement négligeable dans l'équation (34). Il est donc légitime de remplacer l'équation par :

$$\sigma = \frac{2C + Da}{y} \qquad (17)$$
$$D = \alpha\mu$$

en ce qui concerne le calcul de y. On obtient ainsi une équation différentielle en y :

$$y'\left[\mu \frac{\varepsilon_0 K}{4\pi} y + \alpha \frac{(2C + Da)}{y^2}\right] + \mu axy + 2rx = 0. \qquad (18)$$

En divisant les deux membres par x, on obtient :

$$\frac{dy}{dx^2}\left[\frac{2\frac{\varepsilon_0 K}{4\pi}\mu y + 2\alpha\frac{(2C+Da)}{y^2}}{a\mu y + 2r}\right] = -1 \tag{19}$$

ce qui s'intègre très facilement, donnant ainsi :

$$Q(y) = y - s\log\left(1+\frac{y}{s}\right) - \frac{d}{s}\frac{1}{y} + \frac{d}{s^2}\log\left(1+\frac{s}{y}\right) = A - kx^2 \tag{20}$$

avec :

$$s = \frac{2\lambda}{\mu a}; \qquad d = \frac{\alpha(2C+Da)4\pi}{\mu\varepsilon_0 K}; \qquad k = \frac{2a\pi}{\varepsilon_0 K}. \tag{21}$$

Pour obtenir la valeur de C, il faut porter la valeur de y calculée d'après (20) dans l'équation (17), exprimer que, aux bornes de la barrière :

$$\sigma = [4M^2 + a^2x_1^2]^{1/2}\mu.$$

et utiliser la relation :

$$C = rx_1. \tag{22}$$

En pratique, le paramètre a a des valeurs comprises entre 10^{-3} et 10^{-4}. On trouve alors (Pour $a = 10^{-4}$) :

$$s = 10r \qquad d = \pi(2C + 5.10^{-3}).10^8 \qquad k = 2\pi.10^7.$$

Etant donnée la forte valeur de d, on trouve qu'aux bornes de la barrière, s/y est toujours très inférieur à 1 et en outre le terme où d intervient comme multiplicateur est seul important dans l'équation (20). D'où, le résultat simple suivant :

$$\frac{d}{2\mu^2[4M^2 + ax_1^2]} = kx_1^2 - A. \tag{23}$$

Le voltage total appliqué à la barrière est :

$$V_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} y\,dx.$$

Il est à très peu près égal à :

$$V_0 = 4k^{-1/2}A^{3/2} \tag{24}$$

Donc :

$$V^{2/3}\left(\frac{8\pi a}{\varepsilon_0 K}\right)^{1/3} = A = \frac{8\pi a}{\varepsilon_0 K}\left[\frac{2r\left(\frac{2c}{2r}\right)^3 - \frac{4N^2D}{a}}{2C + Da}\right]. \tag{25}$$

Lorsque V tend vers zéro, la valeur du courant calculée d'après cette formule, est ce que nous appellerons le courant de saturation. Il vaut :

$$2C_0 = 2r^{2/3}\left(\frac{2N^2D}{a}\right)^{1/3}. \tag{26}$$

Remarquons tout de suite qu'avec les valeurs de a rencontrées en pratique, on trouve :

$$2C_0 \# 0{,}07 \text{ A/cm}^2 \qquad \text{pour} \qquad r = 1$$

ce qui est en excellent accord avec l'expérience, quant à la valeur limite du courant pour les faibles voltages appliqués dans le sens inverse. Les théories précédentes du redressement donnaient au contraire toujours des résultats au moins cent fois plus faibles.

Le courant 2C ne dépend que très peu du voltage appliqué, il augmente environ comme $V^{1/3}$. Dans beaucoup de calculs nous serons amenés à poser pour simplifier :

$$2C = 2C_0.$$

Remarquons enfin que sur une barrière de ce type, il n'y a ni effet tunnel, ni modification de la forme de la barrière du fait de la présence d'une charge induite. On comprend que la barrière puisse supporter des voltages appliqués considérables, limités seulement par l'augmentation de la température, lorsque la puissance dissipée devient trop grande. Ceci élimine une des grandes difficultés que présentaient les théories précédentes du redressement dans le germanium à haut voltage inverse.

e) *Le courant aux très faibles voltages inverses et dans la direction de faible résistance.* — Pour calculer les caractéristiques des redresseurs au germanium lorsque le voltage appliqué est très faible, il est commode d'utiliser les notations introduites par Shockley.

En fonction de la distance du niveau de Fermi à la bande de conduction, le nombre de trous et d'électrons libres dans un semi-conducteur à l'équilibre était donné par :

$$n = \text{M}e e^{-1/2 \frac{\delta}{kT}} \tag{27}$$

$$p = \text{M}e e^{-1/2 \frac{\varepsilon - \delta}{kT}}. \tag{28}$$

Si on appelle ψ le potentiel qui correspond au milieu de l'espace compris entre la bande de conduction et la bande pleine et φ, la position du niveau de Fermi, ces formules deviennent :

$$n = \text{M}e \exp\left[-\alpha(\varphi - \psi)\right] \tag{29}$$

$$p = \text{M}e \exp\left[\alpha(\varphi - \psi)\right]. \tag{30}$$

Il est commode d'introduire des quantités φ_n, φ_p telles que dans un semi-conducteur qui n'est pas à l'équilibre, on ait toujours :

$$n = \text{M}e \exp\left[-\alpha(\varphi_n - \psi)\right] \tag{31}$$

$$p = \text{M}e \exp\left[\alpha(\varphi_p - \psi)\right]. \tag{32}$$

En fonction de ces quantités, les équations (4 à 7) s'écrivent :

$$-\mu_n n \,\overrightarrow{\text{grad}}\, \varphi_n = r\left[1 - \frac{np}{M^2}\right] \quad (33)$$

$$-\mu_p p \,\overrightarrow{\text{grad}}\, \varphi_p = r\left[1 - \frac{np}{M^2}\right] \quad (34)$$

$$\frac{\varepsilon.K}{4\pi}.\Delta\psi = \left\{-n_i + M(e^{(\varphi_p-\psi)/\alpha} - e^{(\psi-\varphi_n)/\alpha})\right\} \quad (35)$$

$$\sigma = \mu_n n + \mu_p p. \quad (7)$$

Pour calculer le courant direct à travers la barrière $n-p$ Shockley fait alors remarquer que la chute totale de voltage est donnée par :

$$V_0 = \left.\begin{array}{l}\left\{\varphi_p(x=0) - \varphi_p(x=\infty)\right\} + \left\{\varphi_n(x=-\infty) - \varphi_n(x=0)\right\} \\ \qquad + \left\{\varphi_p(x=0) - \varphi_n(x=0)\right\}\end{array}\right\} \quad (36)$$

Les deux premiers termes sont de la forme : $\int \frac{I_p}{\mu_p} dx$. C'est-à-dire qu'on peut les considérer comme des termes résistifs, au moins dans la mesure où σ est une constante. Quant au dernier terme Shockley a montré qu'il était de la forme :

$$V_{03} = \alpha \log\left(1 + \frac{I a^{1/3}}{2r^{2/3}(2N^2D)^{1/3}}\right) = \alpha \log\left(1 + \frac{I}{I_s}\right). \quad (37)$$

Il convient de remarquer que $I_s = 2C_0$, calculé plus haut par une méthode tout à fait différente.

Shockley admet que, pour que la jonction $n-p$ se comporte comme un bon redresseur, il faut que le dernier terme soit beaucoup plus grand que les deux premiers, sinon, la résistance directe du contact serait grande. Il convient toutefois de remarquer que ce raisonnement n'est valable que dans la mesure où σ a la même valeur qu'à l'équilibre. Or ceci n'est pas le cas, puisque, en particulier, le nombre de trous par centimètre cube, au voisinage de $x = 0$, dans le germanium n, est beaucoup plus grand qu'à l'équilibre. Pour que le semi-conducteur soit électriquement neutre, il doit en être de même du nombre d'électrons libres. En effet :

$$n - p = -n_i.$$

Il en résulte que R diminue lorsque I augmente, donc RI varie moins vite que I.

Nous pensons que dans le cas des transitions $n-p$ présentes au voisinage de la surface des échantillons de germanium utilisés dans les redresseurs à voltage inverse élevé, le terme R.I peut être aussi important que le terme dû à la barrière même, mais que, par suite de la dépendance de R sur I dans le sens direct, le voltage total

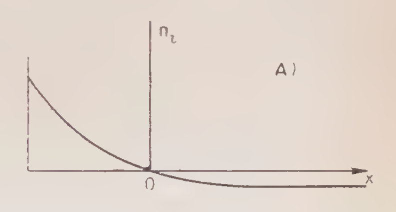
appliqué peut encore se représenter par une expression analogue à (37), c'est-à-dire que :

$$V = \beta \log \left(1 + \frac{i}{i_s}\right) \tag{38}$$

où β peut cependant être assez nettement supérieur à $\alpha = kT/e$.

Une étude de Wagner (21) montre d'ailleurs que si le voltage aux bornes d'un redresseur quelconque (diode à vide, etc.) peut être représenté par une expression de la forme (38) on doit avoir $\beta \geqslant \alpha$ [1].

f) *Barrières dissymétriques.* — Nous avons admis jusqu'à présent que $n_i = ax$. En fait, n_i varie probablement d'une manière analogue à celle indiquée sur la figure 8. On vérifie facilement que ceci ne modifie pas sensiblement les résultats énoncés, sauf en ce qui concerne la proportion du courant qui, à $x = 0$, est transportée par des trous par rapport au courant total.



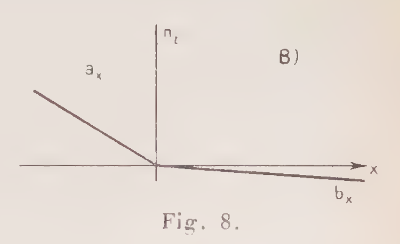


Fig. 8.

Si, en première approximation, l'on remplace $n_i(x)$ donné par la figure 8 par (fig. 8*b*) :

$$n_i = ax \quad \text{pour} \quad x > 0\,;$$
$$n_i = bx \quad \text{pour} \quad x < 0$$

b étant calculé de telle manière que $n(x_{mn}) = bx_{mn}$ où x_{mn} est la limite de la région non en équilibre du côté n_i, du semi-conducteur, on voit que les courants transportés par des électrons et par des trous, respectivement seront donnés par des expressions de la forme :

$$C_n \sim b^{-1/3} \qquad C_p \sim a^{-1/3}.$$

Comme $b > a$, $C_p > C_n$.

Le courant de trous peut donc constituer plus de 50 % du courant

(1) Des calculs postérieurs à ce travail nous ont conduit pour le courant direct des redresseurs au germanium à la formule :

$$V = r_0 i + \frac{kT}{e} \log \left(1 + \frac{i}{i_s}\right) + B \log \left(1 + \frac{i'}{i + i_s}\right)$$

(B et i' = constantes) bien vérifiée en pratique.

total, même en tenant compte du fait que $\mu_p < \mu_n$, ce que nous avons négligé pour simplifier les calculs.

Remarques sur la valeur de r. — La valeur de r est reliée à la durée de vie des trous injectés dans du germanium de type n. On a en effet :

$$\tau_p = \frac{1}{rn}. \quad (39)$$

La difficulté qu'il y a à fixer une valeur pour r provient du fait que les valeurs mesurées de la durée de vie des trous dans le germanium varient considérablement selon le type d'expérience employé. Les caractéristiques des transistors (22) mènent à adopter pour τ des valeurs de l'ordre de 1/2 microseconde, c'est-à-dire pour r, des valeurs proches de l'unité. Au contraire, les expériences récentes de Shockley, Pearson et Hayne sur l'injection des trous dans les filaments de germanium ont donné des durées de vie comprises entre 0,9 microseconde et 140 microsecondes.

Les expériences que nous avons faites sur la mesure directe de la valeur de $2C_0$ conduisent à des valeurs de r de l'ordre de l'unité, si l'on admet que a a des valeurs raisonnables (environ 10^{-4}).

Il y a là une question importante qui mériterait des études plus poussées.

Caractéristiques des diodes au germanium, compte tenu de la conductibilité superficielle. — Nous admettrons que l'épaisseur de la couche superficielle qui existe à la surface du germanium est suffisante pour qu'en première approximation l'on puisse considérer que le courant qui traverse la barrière est le même que celui calculé précédemment dans le cas où la région p était de dimensions infinies.

Nous introduirons les notations suivantes :

$\vec{j}$: densité de courant dans la couche superficielle.

$f(V)$: courant traversant la barrière par centimètre carré pour voltage V appliqué à la barrière même

d : épaisseur de la couche superficielle.

V : potentiel électrique.

Nous utiliserons des coordonnées cylindriques, l'origine des coordonnées étant le centre du contact métal-germanium et nous appellerons Z la distance jusqu'à la surface libre du germanium et r la distance latérale jusqu'au centre du contact.

Nous avons alors :

$$\vec{j} = \sigma \, \overrightarrow{\text{grad}} \, V$$

où σ est en général fonction de z, mais pas de r.

En écrivant que la divergence du courant est égale à zéro on obtient l'équation :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dz} \cdot \frac{\partial V}{\partial z} = 0. \quad (39)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\frac{\partial V}{\partial z} = 0 \; [z = 0, r > r_0]; \qquad V = V_0 \; [z = 0, r < r_0] \tag{40}$$
$$-\frac{\partial V}{\partial z} = \sigma^{-1}(d) f(V)_{[z=d]}; \qquad \frac{\partial V}{\partial r} = V = 0, \; r \rightarrow \infty$$

Le courant total qui passe dans le circuit comprenant la pointe et le bloc de germanium est alors donné par :

$$i = \int_0^{\infty} \pi r dr f(V)_{z=d}.$$

En général, il est impossible de résoudre rigoureusement l'équation (39) à cause de la forme compliquée de $f(V)$. Aussi, allons-nous diviser le problème en deux cas particuliers où il est possible de trouver des solutions approximatives avec une bonne précision.

1° *Calcul du courant direct.* — Lorsqu'un voltage est appliqué à la pointe dans le sens de faible résistance (pointe positive), la densité de courant à travers la barrière est très élevée. Elle est donnée par :

$$f(V) = 2C_0 \; [\exp V/\beta - 1].$$

Le voltage aux bornes de la barrière tombe alors très rapidement à zéro, dès que l'on s'éloigne du centre de la pointe (fig. 6). On a donc :

$$i \# i_s \; [\exp V_0 \beta - 1] \tag{41}$$

avec :

$$i_s = 2\pi r_1^2 C_0$$

où r_1 est légèrement supérieur à r_0, rayon de la pointe même

2° *Calcul du courant inverse.* — Lorsqu'un voltage inverse est appliqué à la pointe, $f(V)$ est relativement faible. Le voltage aux bornes de la barrière ne tombe alors à zéro que pour des valeurs de r beaucoup plus grandes que r_0. Sur la plus grande partie de la région de la barrière où le voltage appliqué est appréciable, $f(V)$ diffère peu de la valeur $2C_0$, calculée précédemment (fig. 9).

En outre, on ne commettra pas une grande erreur en remplaçant les conditions aux limites par les conditions suivantes qui n'en diffèrent que très peu :

$$\frac{\partial V}{\partial z} = 0 \; (z = 0); \qquad V = V_0 \; (z = 0, r = r_0)$$
$$-\frac{\partial V}{\partial z} = 2\sigma^{-1}(d) C_0 \; (z = d); \qquad \frac{\partial V}{\partial r} = V = 0 \; (r = r_2, z = d)$$

pour une certaine valeur de r_2.

Dans ces conditions on vérifie facilement qu'on peut séparer les variables dans l'équation (39) en posant :

$$V = Z + V_r$$

On obtient ainsi :

$$(42) \qquad \frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{dV_r}{dr} = +K; \qquad\qquad \sigma\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{d\sigma}{dz}\cdot\frac{dZ}{dz} = -K\sigma \qquad (43)$$

où K est une constante d'intégration. Z se calcule immédiatement. Pour satisfaire aux conditions aux limites on doit avoir :

$$\sigma\frac{d}{dz}Z = -K\int\sigma dz \begin{matrix} = 0 & z = 0 \\ = 2C_0 & z = d \end{matrix}$$

avec :

$$K = \frac{2C_0}{\int_0^d \sigma dz} \qquad (43)$$

d'où l'équation qui donne V :

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\frac{dV_r}{dr} - \frac{2C_0}{\int_0^d \sigma dz} = 0 \qquad (44)$$

avec comme conditions aux limites :

$$V_r = V_0 - K\int_0^d \frac{dz}{\sigma}\int_0^z \sigma dz = V_0 - Z_d \qquad (r = r_0)$$

$$\frac{dV_r}{dr} = V_r = 0 \ (r = r_2).$$

On remarquera tout de suite qu'à part le terme Z_d dont la valeur est généralement beaucoup plus faible que V_0, cette dernière équation est celle-là même que l'on aurait obtenue en admettant que la barrière était infiniment mince et de résistance de surface :

$$R_0^{-1} = \int_0^d \sigma dz. \qquad (45)$$

L'équation (61) s'intègre immédiatement :

$$V = \frac{R_0C_0}{2}\left[r^2 - r_0^2 - r^2\log\frac{r^2}{r_0^2}\right] + \text{Cte}. \qquad (46)$$

Pour satisfaire aux conditions aux limites, on doit avoir :

$$\text{Cte} = V_0$$

d'où l'on tire immédiatement la valeur du courant :

$$i = 2\pi r_2^2 C_0. \qquad (47)$$

On en déduit que pour des voltages appliqués dans le sens inverse la caractéristique $V(i)$ est donnée par l'équation :

$$\frac{2\pi V_0}{R_0 i_s} = \left(1 - \frac{i}{i_s} + \frac{i}{i_s}\log\frac{i}{i_s}\right) \qquad (48)$$

avec :

$$i_s = 2\pi r_1^2 C.$$

En réalité, un examen plus précis de l'aspect des lignes de force au voisinage même de la pointe (fig. 9) montre que l'on doit prendre

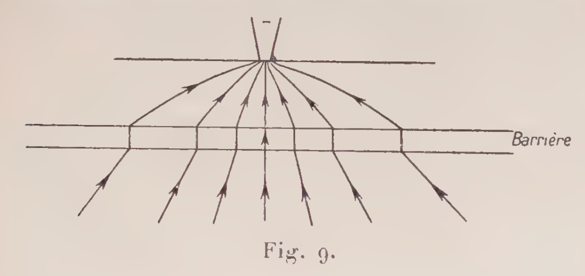


Fig. 9.

pour r_1 une valeur supérieure d'un facteur 2 environ à celle de r_0. Comme par ailleurs $2C_0$ est de l'ordre de 0,07 ampère par centimètre carré, on voit que i_s est de l'ordre de 0,3 microampère pour les contacts normaux d'environ 10^{-6} cm² de surface.

Pour faciliter le calcul de $V(i)$ par la relation (48), nous avons construit un abaque (fig. 10) qui donne $\varphi(x) = 1 - x + x \log x$ en fonction de x dans une échelle doublement logarithmique.

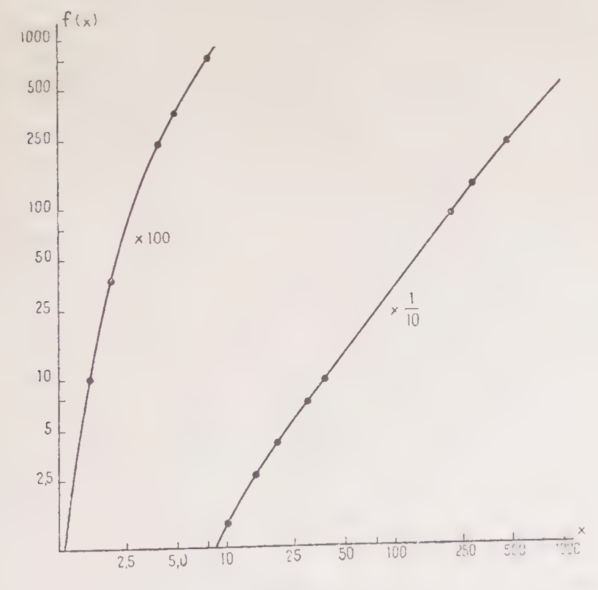


Fig. 10.

i) *Tests expérimentaux de la relation.* — Les figures 11 et 12 fournissent une comparaison entre les valeurs mesurées et calculées du courant inverse 1 pour des diodes au germanium qui ont ou non été soumises à des surcourants importants. On voit que les valeurs mesurées de R_0 varient de quelques kiloohms à un mégohm environ, les valeurs les plus basses correspondant aux pointes soumises à un surcourant prolongé.

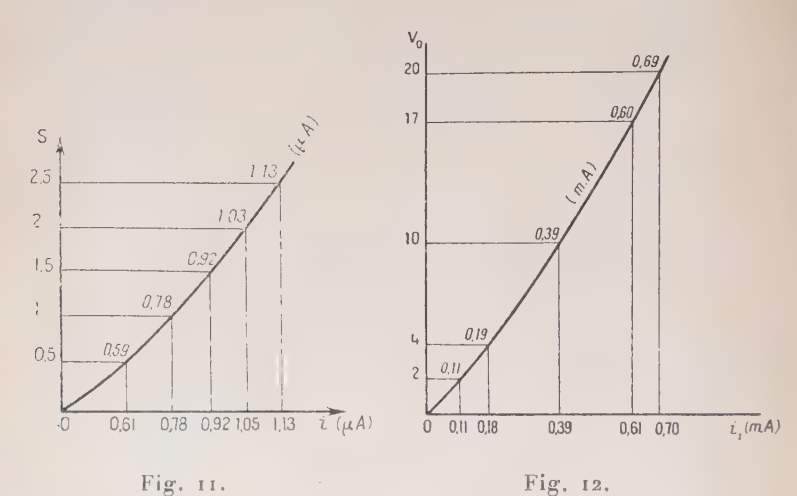


Fig. 11. Fig. 12.

On observe aussi que tandis que pour les diodes à faible résistance inverse la relation (48) est bien observée jusqu'à des voltages d'une trentaine de volts, il n'en est pas de même pour des diodes à forte résistance où la relation (48) n'est valable que pour des voltages appliqués inférieurs à 2 V. environ. Après quoi, le courant mesuré est toujours plus grand que le courant calculé. Nous reviendrons sur l'explication théorique de ce phénomène après avoir discuté de la variation du courant inverse avec la température.

j) *Variations du courant inverse avec la température.* — Nous n'allons étudier que deux cas extrêmes :

1° *Cas où* $(x - 1) \ll 1$: Ce cas est celui où la résistance de surface est grande ou encore celui où le voltage appliqué est très faible (de l'ordre du 1/10 V). Puisque $x - 1$ est faible, on peut remplacer $\log x$ par $x - 1$, d'où :

$$\frac{2\pi V_0}{R_0} = \frac{(i - i_s)^2}{i_s}.$$

Lorsqu'on varie la température, $2C_0$ varie comme $\exp(-0{,}76e/kT)$

et R_0 qui est la résistance d'un morceau de germanium varie très peu (R_0 est à peu près proportionnel à T), donc i varie comme :

$$i \sim \exp - \frac{0,38\,e}{kT}.$$

2° *Cas où* x *est grand :* Ce cas est celui où la résistance superficielle est faible et où le voltage appliqué n'est pas trop faible. En négligeant en première approximation la variation de log x avec x, on a :

$$\frac{2\pi V_e}{R_0} \sim i.$$

Donc le courant dépend très peu de la température.

3° Par ailleurs, il convient de remarquer qu'aux voltages extrêmement faibles appliqués, i tend vers i_s qui varie comme $2C_0$, c'est-à-dire comme :

$$\exp\,[-0,76\;e/kT].$$

Benzer a effectué des mesures sur un grand nombre de diodes au germanium dans un grand intervalle de température et a remarqué que i_s variait comme :

$$\exp\,(-0,70\;e/kT).$$

La différence d'environ 10 o/o dans le coefficient de l'exponentielle est dans la limite des erreurs d'expériences, car il n'est pas très facile de déterminer avec précision i_s d'après l'aspect des caractéristiques.

Si l'on se reporte aux courbes de la figure 7 *bis*, on trouve que les valeurs de i_s et R_0 correspondent aux différentes courbes sont :

Courbe N°	i_s (μA)	R_0 (Mégohms)	T
2	0,49	8,71	18° C
3	0,14	7,55	— 5°7 C
4	0,31	1,32	18° C
5	0,022	0,75	— 11°6 C

Donc i_s varie très rapidement avec T, tandis que R_0 varie peu (un peu plus vite que T).

On voit que les prévisions de la théorie sont en bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience en ce qui concerne la variation du courant inverse avec la température. A notre connaissance, aucune théorie existante n'avait pu jusqu'à présent expliquer pourquoi la caractéristique inverse des iodes à forte résistance variait rapidement

avec la température, tandis que la caractéristique inverse des diodes à faible résistance inverse variait très peu.

k) *La caractéristique inverse aux forts voltages appliqués.* — Les considérations précédentes suggèrent que la différence entre le courant calculé et observé pour les diodes à haute résistance inverse pourrait être due à l'augmentation locale de la température dès que le voltage appliqué dépasse quelques volts. Une augmentation de température du même ordre doit évidemment se produire pour les diodes à faible résistance inverse, mais elle n'a aucun effet sur le courant.

En se rapportant par exemple à la figure 7 *bis*, on voit qu'il suffirait d'une élévation de température d'environ 15° pour expliquer la différence observée entre le courant mesuré et le courant calculé.

Lorsque le voltage appliqué devient assez considérable $f(V)$ devient beaucoup plus fort au voisinage du centre du contact car c'est là que le voltage appliqué est le plus fort. Presque tout le courant passera donc à travers une région de faible surface au voisinage du centre du contact et de la conductibilité superficielle n'aura plus d'importance. De cela on déduit :

1° Que la théorie donnée par Benzer de la caractéristique qui a une pente dynamique négative, théorie qui est basée sur l'élévation de température au fur et à mesure que le produit Vi à travers le contact s'accroît, s'applique également au modèle que nous avons considéré [1];

2° Que tant qu'un surcourant ne fait que modifier la résistance superficielle sans modifier sérieusement la structure de la barrière, c'est-à-dire $2C_0$, le voltage inverse maximum applicable doit rester à peu près le même pour les diodes à faible résistance inverse et celle à forte résistance inverse.

l) *Mesures directes de la conductance de surface.* — Des mesures directes de la conductance de surface ont été faites par Bardeen et Brattain sur des échantillons de germanium qui avaient été oxydés à l'air et desquels la couche d'oxyde avait ensuite été retirée par lavage. La conductance de surface de tels échantillons est considérable jusqu'à 0,002 mhos. La méthode de mesure consistait à étudier au moyen d'une pointe exploratrice la distribution $V(r)$ du voltage au voisinage d'une pointe métallique dans laquelle passait un courant i. Le voltage mesuré se compose de deux parties :

(1) Hunter et Bennett ont récemment montré que la caractéristique à pente négative pouvait s'expliquer au moyen de notre théorie si l'on admettait que la couche superficielle pouvait s'échauffer au point de devenir un semiconducteur intrinsèque. Ils ont de plus fait des mesures en impulsions qui montrent qu'en l'absence d'échauffement, la formule (48) est applicable jusqu'à des voltages inverses très élevés.

1° La chute de voltage dans le corps même du redressement qui en admettant que les lignes de forces divergent radialement à partir du centre du contact, est donné par :

$$V = \frac{\rho}{2\pi}\frac{1}{r}\,i.$$

2° Le voltage dû à la conductibilité superficielle qui d'après ce qui précède est donné par :

$$V = \frac{R_0 i'_s}{2\pi}(1 - x' + x' \log x')$$
$$i_s = 2\pi r^2 C_0 \qquad X' = \frac{i}{i'_s}.$$

La formule précédente n'est toutefois qu'approchée, car en la dérivant, on a négligé des termes qui quoique sans importance par rapport aux voltages normalement appliqués aux diodes au germanium ne le sont pas par rapport aux faibles voltages présents à une distance appréciable du contact. En particulier, il faut tenir compte du terme Z_d d'où :

$$V = Z_d + \frac{R_0 i'_s}{2\pi}(1 - x' + x' \log x') \qquad (49)$$

et d'autre part au voisinage de $r = r_2$, $f(V)$ n'est plus égal à $2C_0$, ce qui fait que V tombe vers zéro exponentiellement et non plus paraboliquement.

La formule (49) est cependant valable tant que le voltage calculé est supérieur à quelque 50 millivolts.

Lorsque la conductance superficielle a des valeurs normales, la méthode précédente ne permet pas de l'observer avec certitude. En effet $V(r)$ ne dépendra de r qu'aux très faibles distances, inférieures à quelques microns, où les formules calculées ne sont plus valables et où de toutes façons il ne serait guère possible d'amener la pointe exploratrice. Il est vrai que la valeur limite de $V(r)$ sera très supérieure à la valeur théorique $\frac{\rho i}{2\pi}$, mais il sera impossible de déterminer s'il s'agit là d'un effet dû à une résistivité locale très élevée du germanium ou bien à un véritable effet de conductance superficielle. Aussi, Bardeen et Brattain n'ont-ils pas pu mettre en évidence de conductance superficielle nettement mesurable sur les echantillons de germanium préparés normalement. Ils estiment eux-mêmes que la valeur limite de la résistance de surface qu'ils pouvaient mesurer était d'environ 2 000 ohms. Le résultat négatif de leurs mesures n'infirment donc pas le modèle que nous avons été amenés à proposer, puisque les valeurs de résistance de surface que nous avons trouvées sont en général très supérieures à cette limite. Aussi plutôt que de

reproduire les mesures de Bardeen et Brattain avons-nous préféré étudier une expérience qui permettrait de séparer les deux parties de $V(r)$ et de les étudier séparément.

La disposition expérimentale est montrée (fig. 13). Un échantillon de germanium d'environ 2 cm. de long et 2 mm. de diamètre fut taillé en biseau de telle manière que son extrémité ne mesure qu'environ 10/100 de millimètre d'épaisseur. Cette opération est très délicate et dut être répétée plusieurs fois car le germanium est très fragile et cassant, et en outre, c'est un corps difficile à tailler, car il est dur et encrasse les abrasifs. Le germanium fut alors soumis aux opérations normales de polissage et trois pointes furent disposées sur la surface ; l'une de ces pointes (n° 1) est destinée à être traversée par un courant, les deux autres que nous nommerons pointes n° 2 et n° 3, ne servent que pour les mesurer. La pointe n° 2 était placée à environ 14/100 de millimètre de la pointe n° 1 sur la même face de la lame de germanium, tandis que l'autre pointe se trouvait sur la face opposée, à une distance d'environ 14/100 de millimètre également de la pointe n° 1. Avec un tel dispositif il est évident que le voltage mesuré sur la pointe n° 3 représentera le voltage dû à la résistance du corps même du semi-conducteur, tandis que le voltage apparaissant sur la pointe n° 2 sera la somme du voltage précédent et du voltage dû à la conductance de surface. La table n° 2 donne les résultats d'une série de mesures

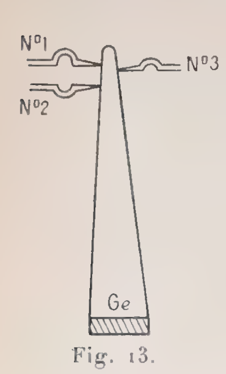


Fig. 13.

Table 2

i_1 (μa)	V_1 (V)	V_2 (mV)	V_4 (mV)
7,4	0,06	0,6	0,4
40	0,62	6,2	1,5
60	1,03	14,3	2,5
108	2,08	45	4,4
220	3,70	123	9,3
430	5,90	241	18,5

effectuées sur ces appareils i_1 représente le courant traversant la pointe n° 1 (dans la direction de grande résistance). V_1 représente le voltage appliqué à cette pointe. V_2 et V_3 représentent les voltages relevés sur les pointes n°s 2 et 3 respectivement.

On voit que les voltages mesurés sur les pointes nos 2 et 3 sont à peu près égaux quand i_1 est faible. Mais aux forts courants V_2 devient très supérieur à V_3. V_3 est d'ailleurs proportionnel à i, avec $V_3/i = 42$ ohms et qui correspond à une résistivité du germanium de 4 ohm/cm. environ.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, V_2 doit être à peu près donné par la formule (49) pour les valeurs élevées de i_1. Il se présente une difficulté du fait que pour ces valeurs $V_1(i_1)$ n'est pas donné avec une bonne précision par la formule théorique, ce qui laisse supposer que l'augmentation de température dans la barrière est déjà suffisante pour que $f(V)$ soit différent de $2C_0$. Il semble qu'on obtiendra une meilleure approximation en utilisant dans le calcul de V_2 la valeur de i_1 qui serait donnée par la formule théorique valable aux faibles voltages, plutôt que la valeur mesurée de i_1.

Aux faibles voltages appliqués $V_1(i_1)$ est bien représenté par la formule théorique avec $R_0 = 30\,000$ ohms et $i_s = 1/2$ microampère.

Dans ces conditions pour $V_1 = 3.70$ V. on trouve i_1 calculé $= 175$ mA. et $V_3 =$ environ 115 mV., en prenant $2C_0 = 0{,}2$ A. par centimètre carré. Pour $V_1 = 5{,}90$ V., on trouve i_1 calculé $= 243$ mA. et V_3 calculé $= 300$ mV. avec les mêmes valeurs.

L'expérience précédente montre donc bien que même dans les diodes à résistance inverse élevée, la conductance de surface est un phénomène important. Cette expérience montre aussi que les valeurs calculées de $2C_0$ sont en assez bon accord avec les valeurs mesurées.

4. Etudes sur les transistors au germanium. — A. Description. — On appelle transistor un appareil constitué par un bloc de semi-conducteur sur lequel se trouvent deux pointes métalliques proches l'une de l'autre. Le semi-conducteur est en général du germanium, quoique d'autres corps soient également capables de fournir des transistors (en particulier le silicium). Si aucun courant ne passe dans une des pointes (que nous nommerons ci-après l'émetteur), la caractéristique courant-voltage de l'autre pointe (dite collecteur) sera celle d'un redresseur. L'impédance différentielle sera donc grande si un voltage est appliqué dans le sens inverse (pointe négative). Dans certaines conditions l'on trouve que le courant inverse du collecteur augmente lorsqu'un courant passe dans le sens direct dans l'émetteur.

Le transistor peut servir d'amplificateur. Admettons en effet qu'il faille une tension $R_e i_e$ pour faire passer un courant i_e dans l'émetteur. Admettons que le passage d'un courant i_e dans l'émetteur augmente le courant dans le collecteur de Ai_e. Admettons enfin que la résistance différentielle du collecteur et la source de voltage négative qui l'alimente une impédance résistive qui à l'optimum doit être égale à R_c.

On a alors :

puissance dissipée dans l'émetteur : $R_e i_e^2$;

variation de la puissance dissipée dans la charge : $R_c i_e^2 A^2$;
d'où un gain de puissance : $R_c A^2/R_e$.

Pour un transistor typique on a à peu près :

$$R_c = 30\ k\omega \qquad R_e = 300\ \omega \qquad A = 2{,}5$$

d'où :

$$R_c A^2/R_e = 625 = 28 db.$$

Le transistor est donc un appareil similaire à une lampe à vide dans ses applications possibles. Par rapport à cette dernière il possède de nombreux avantages, tels qu'une dimension extrêmement réduite,

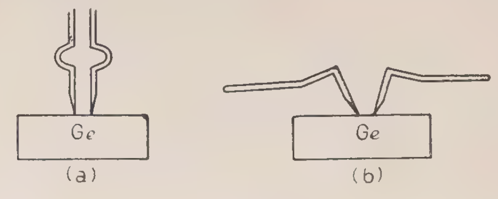


Fig. 14.

l'absence d'une source de chauffage pour la cathode, l'absence de tout système à vide.

Il existe deux types principaux de disposition des électrodes dans un transistor. Nous utiliserons la terminologie adoptée aux Etats-Unis pour les désigner :

1° Dans le transistor dit type A, les deux pointes sont situées sur la même face de l'échantillon de germanium. La figure 14 montre deux types de réalisation de transistors du type A, l'un employé en particulier par les chercheurs américains, l'autre par la Compagnie française Westinghouse et les services des P. T. T.

2° Dans le transistor dit type B, les deux pointes sont situées chacune sur une face d'un morceau de germanium de très faible épaisseur. La figure 15 représente deux modes de réalisation, l'un dit transistor « en coin », l'autre, transistor « co-axial ».

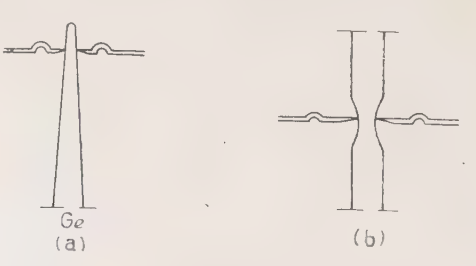


Fig. 15.

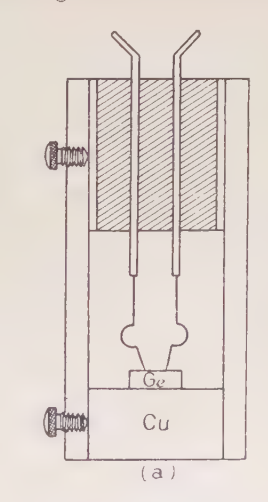
Dans tous les cas la distance entre pointes est aussi faible que possible et se situe généralement entre 5/100 et 10/100 de millimètre. Pour les transistors de type B, il est donc nécessaire de tailler le germanium en lames très minces, ce qui n'est pas sans présenter de nombreuses difficultés.

B. Préparation du germanium pour les transistors. — Il est possible de préparer les échantillons de germanium utilisés dans les transistors de deux manières différentes :

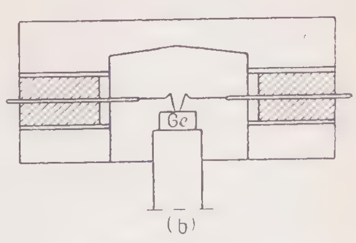
1° On peut, soit oxyder la surface par chauffage à l'air, ou par oxydation anodique dans une solution de borate de glycol ou d'un produit analogue. La couche d'oxyde qui recouvre le germanium se détache ensuite simplement par lavage à l'eau. L'impédance inverse du collecteur des transistors ainsi obtenus est toujours faible (quelques kiloohms) même sans traitement électrique par surcourant, ce qui se comprend fort bien à partir du modèle que nous avons déjà donné.

2° On peut aussi traiter l'échantillon de germanium comme il est normal pour un redresseur à haute impédance inverse. L'effet transistor ainsi obtenu est alors très faible, mais si l'on soumet la pointe du collecteur à un surcourant on trouve que l'impédance inverse diminue, tandis que le « gain de courant » A s'accroît rapidement jusqu'à un certain point. Il y a généralement un instant optimum où arrêter le traitement. L'impédance inverse des transistors ainsi obtenus est généralement plus forte que celle des transistors obtenus par oxydation, tandis que le gain de courant est du même ordre. Cette méthode de procéder semble donc préférable et nous l'avons utilisé exclusivement.

C. Etudes sur les transistors. — Nous avons réalisé quelques transistors expérimentaux afin de vérifier dans leurs grandes lignes les résultats publiés dans la littérature. Le germanium



(a)



(b)

Fig. 16.

utilisé provenait soit du démontage de diodes 1N34 de Sylvania, soit d'échantillons fournis par la Compagnie française Westinghouse. A l'exception d'une expérience que nous décrirons plus loin, et qui d'ailleurs ne consistait pas en la construction d'un véritable transistor, nous avons réalisé exclusivement des transistors de type A. Nous avons utilisé deux modes de réalisation, selon les schémas de la figure 16.

Le mode de réalisation indiqué en (*b*) est plus commode pour faire des expériences rapides car les pointes peuvent être rajustées individuellement sans démonter l'appareil, mais s'il s'agit de réaliser des transistors susceptibles d'être conservés pendant quelque temps, il est préférable d'utiliser le mode de préparation (*a*), qui est analogue à celui utilisé par les chercheurs américains et anglais en particulier.

Les résultats que nous avons obtenus sont analogues à ceux obtenus dans la littérature, en particulier en ce qui concerne les valeurs de A (2 à 3). Signalons toutefois que certains chercheurs ont indiqué que des transistors exceptionnels pouvaient avoir des gains de courant égaux et supérieurs à 10.

D. Théorie de l'effet transistor. — La théorie la plus généralement admise de l'effet transistor est celle de Bardeen et Brattain. Essentiellement elle se résume en les deux constatations suivantes :

1° Une partie importante, de 50 à 100 o/o du courant direct est formé de trous positifs. Ceci est le cas aussi bien la théorie des états de surface de Brattain, que dans le modèle que nous avons proposé.

2° Les trous ainsi « émis » (d'où le nom d'émetteur) par l'électrode d'entrée se dirigent sous l'influence du champ électrique qui règne à l'intérieur du semi-conducteur vers la pointe du collecteur. Ces trous passent la barrière de potentiel et augmentent ainsi le courant de collecteur. Il y a évidemment une certaine recombinaison des trous avec les électrons pendant le trajet, mais pour les espacements de pointe généralement réalisés, le temps de trajet est suffisamment court pour qu'une grande proportion des trous atteigne effectivement la région du collecteur.

E. Critique de la théorie précédente. — La critique principale que l'on peut faire de la théorie précédente est qu'elle ne permet guère de rendre compte des valeurs du gain de courant supérieures à l'unité, qui sont pourtant la règle générale.

Remarquons tout d'abord qu'il serait impossible d'expliquer les valeurs observées de A par un phénomène de multiplication du courant de trous par ionisation cumulative par chocs et ce pour les deux raisons suivantes :

1° L'énergie que peut acquérir un trou positif pendant son libre parcours moyen est beaucoup plus faible que l'énergie de formation

d'une paire trou-électron même dans la barrière qui est forcément au moins une centaine de fois plus épaisse que le libre parcours moyen. Il existe d'ailleurs des transistors dont le gain de courant est supérieur à une unité, même lorsque le voltage appliqué au collecteur est inférieur aux 0,76 V. qui seraient nécessaires pour produire une telle paire.

2° Enfin, même si un tel phénomène avait lieu, les électrons ainsi libérés, qui sont soumis au même champ électrique que les trous positifs, se dirigeront en sens inverse de ceux-ci, c'est-à-dire en direction de la pointe d'émetteur, dont ils viendront automatiquement grossir le courant. Au total, l'augmentation de courant de collecteur ne pourra encore être qu'au plus égale au courant d'émetteur,

Ce dernier raisonnement s'applique d'ailleurs aussi aux théories qui tentent d'expliquer le gain de courant par une modification de la forme de la barrière lorsque des trous la traversent. Même si une telle modification pouvait avoir comme effet d'augmenter le courant électronique en provenance du collecteur, et il est fort possible d'ailleurs qu'elle aurait précisément l'effet contraire, comme nous le verrons plus loin, les électrons ainsi introduits dans la masse du germanium se dirigeraient vers l'émetteur dont ils viendraient grossir le courant.

On est ainsi amené à la conclusion que l'augmentation du courant de collecteur emprunte un chemin différent de celui emprunté par les trous pour venir de l'émetteur vers la région du collecteur. Il est difficile de voir comment un tel processus pourrait prendre place dans la théorie de ces états de surface. Nous allons maintenant voir que le modèle de la couche superficielle p permet de prévoir un tel effet.

F. Gain de courant par modulation de la conductance de surface. — Considérons un transistor de type B plus simple mathématiquement qu'un transistor de type A puisque les phénomènes ont une symétrie de révolution par rapport à la ligne qui joint les centres des contacts. La figure 17 représente la coupe d'un transistor de type B par un plan passant par cette ligne, ainsi que les lignes de courant à l'intérieur du semi-conducteur. On voit que la couche superficielle au voisinage du collecteur peut être divisée en deux régions concentriques ; dans la région centrale le courant qui traverse la barrière se dirige vers la pointe de l'émetteur. Dans la région externe, le courant se dirige vers la base du transistor situé à grande distance. Le courant qui traverse la barrière dans cette deuxième région se compose en parties à peu près égales de trous et d'électrons, mais il n'en est pas de même du courant qui traverse la région centrale, puisque le semi-conducteur en face de cette région contient une densité de trous supérieure à la

valeur d'équilibre. On comprend donc qu'il puisse en résulter une modification de la conductance de surface, c'est-à-dire de :

$$\int_0^d \sigma dz$$

puisqu'en particulier au voisinage même de la barrière σ n'a pas sa valeur d'équilibre, lorsqu'aucun trou n'est injecté. Le mécanisme précis de cette modification de la conductance de surface sera étudié plus loin, mais nous pouvons déjà tirer un certain nombre de conclusions du seul fait que l'effet transistor serait dû à un changement de la conductance de surface.

Tout d'abord, si l'on considère l'expérience décrite précédemment, à propos de la mesure de la conductance de surface, on voit que si l'on utilise la pointe n° 3 comme émetteur et qu'on maintient le courant qui traverse la pointe n° 1 constant en changeant légèrement le voltage qui lui est appliqué, on ne doit s'attendre à aucune variation du voltage relevé sur la pointe n° 2 s'il s'agit exclusivement d'un phénomène de changement de la conductance de surface. Si, au contraire, il s'agissait d'une augmentation de la densité de courant à travers la barrière, on devrait s'attendre à une diminution du voltage relevé sur la pointe n° 2, à peu près dans la même proportion que celle où l'on a réduit le voltage appliqué à la pointe n° 1. En réalité, l'expérience montre que le voltage relevé sur la pointe n° 2 ne dépend pratiquement que du courant qui traverse la pointe n° 1. Malheureusement, la qualité du germanium que nous avons utilisé dans cette expérience n'était pas suffisante pour permettre de réaliser un transistor à gain de courant plus grand que 1. Aussi les preuves expérimentales que nous proposons à l'appui du modèle décrit ci-dessus seront-elles plus indirectes.

G. Calcul des caractéristiques d'un transistor. — Le calcul exact des caractéristiques d'un transistor par la méthode précédente est trop complexe pour qu'il puisse être entrepris utilement.

Nous utiliserons donc des méthodes d'approximation. En se référant à la figure 17 on voit que même dans la région centrale de la couche p, le courant en provenance de l'émetteur n'occupe pas toute l'épaisseur de la couche. Le courant qui passe au voisinage même de la surface traverse en effet la barrière dans la région externe. Aussi ne doit-on pas s'attendre à ce que la conductance de surface ait la même valeur partout dans la région centrale. Pour simplifier les calculs, nous admettrons que la conductance de surface est une fonction :

1° De la proportion du courant à la distance r considérée traverse

la barrière dans la région centrale, par rapport au courant total Cette proportion est :

$$\frac{i_e - 2\pi C_0 r^2}{i_c - 2\pi C_0 r^2}.$$

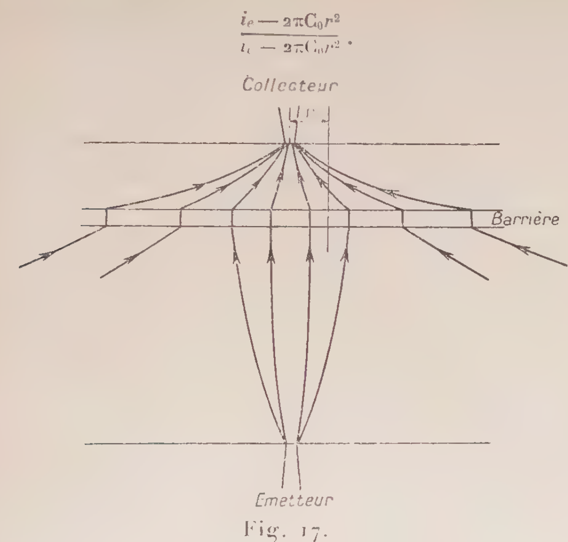


Fig. 17.

2° De la proportion du courant d'émetteur arrivant jusqu'à la barrière qui est formée de trous. Si l'on appelle T la durée de trajet des trous depuis l'émetteur jusqu'au collecteur et τ la durée de vie d'un trou, on voit que cette proportion dépendra de :

$$\exp\,[-T/\tau].$$

Or, le champ dans lequel se déplacent les trous est proportionnel au courant d'émetteur i_e ; l'exponentielle précédente peut donc s'écrire :

$$\exp\,[-k/i_e].$$

En résumé, nous admettrons que la résistance de surface dépend linéairement de la quantité :

$$\frac{i_e - 2\pi C_0 r^2}{i_c - 2\pi C_0 r^2}\exp\,(-k/i_e) = u(r).$$

La manière exacte dont la résistance de surface dépend de u est difficile à déterminer, mais il est logique d'admettre que la conductance de surface doit augmenter à peu près linéairement avec u. Ceci correspond à une variation hyperbolique de R_0 que nous remplacerons en première approximation par la loi donnée en traits pointillés figure 18, c'est-à-dire :

$$R = R_0 - Au \qquad u < R_0/A$$
$$R = 0 \qquad u \geqslant R_0/A$$

On en déduit facilement le calcul du voltage à appliquer au collecteur pour y faire passer un courant donné.

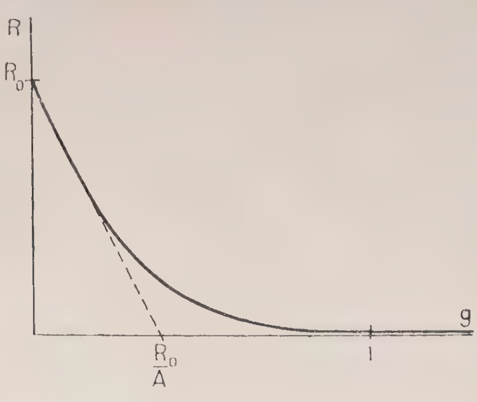


Fig. 18.

On doit considérer deux cas selon que i_e et i_c sont tels que la valeur maximum de u, $u(r_0)$, est ou non supérieure à R_0/A. Dans le cas où $u(r_0) < R_0/A$, on obtient :

$$V_c = \int_{r_1}^{r_0} \frac{dr}{2\pi r}(i_c - 2\pi C_0 r^2)(R_0 - Au)$$

$$= \int_{r_1}^{r_0} \frac{dr}{2\pi r} R_0(i_c - 2\pi C_0 r^2) - A\int_{r_2}^{r_0} \frac{udr}{2\pi r}(i_c - 2\pi C r^2)$$

$$= V_{e0} - A/R_0 \exp(-k/i_e)V_{e0}$$

où :

$$V_{c0} = \frac{R_0 i_s}{2\pi}\left[1 - \frac{i_c}{i_s} + \frac{i_c}{i_s}\log\frac{i_c}{i_s}\right]$$

$$V^{e0} = \frac{R_0 i_s}{2\pi}\left[1 - \frac{i_e}{i_s} + \frac{i_e}{i_s}\log\frac{i_e}{i_s}\right]$$

Dans le cas où $u(r_0) > R_0/A$, tout se passe comme si i_s avait été remplacé par i'_s :

$$\frac{i_e - i'_s}{i_c - i'_s} = \frac{R_0}{A}\exp k/i_e.$$

Dans le calcul précédent, nous avons admis que la densité de courant à travers la barrière n'était pas augmentée sensiblement par l'injection de trous. Il est remarquable que malgré cette simplification et les autres approximations qu'il a été nécessaire de faire, les formules précédentes soient extrêmement bien vérifiées par l'expérience. C'est ce que montre le tableau ci-après relatif au transistor dont les

caractéristiques sont données dans la table ci-dessous (Empruntée à l'article de Bardeen et Brattain) :

Courant d'émetteur mA	Courant de collecteur mA	Voltage de collecteur (Volts)	
		Calculé	Mesuré
0,25	1	19,5	20
»	0,5	4	4
0,50	1,2	12	11
0,75	1,8	11,5	12
»	1,2	0,7	2
1,00	2,4	11,5	9,7
1,25	3,2	17	16
A = 85 kW	R = 30,5 kW	$i_s = 0{,}8$ μA	

H. Processus physique de la modulation de la conductance de surface. — Les équations (4 à 7) sont encore valables dans la barrière en présence d'une concentration de trous élevée dans le germanium n, mais certaines d'approximations que nous avons faites pour les résoudre ne le sont plus. Aussi ne nous a-t-il pas été possible de procéder au calcul exact de la forme de la barrière dans ce cas.

Shockley (19) a calculé le changement de la densité de courant à travers une barrière $n - p$, dû à la présence de trous injectés dans le germanium n. Mais on voit sans peine que cet effet n'est pas le plus important dans le cas des transistors, car la densité de trous dans le germanium n au voisinage de la barrière ne saurait être une forte proportion de la densité d'électrons libre à l'équilibre, sinon il existerait un gradient de diffusion important qui tendrait à égaliser la densité des trous positifs dans le germanium [1]. Aussi n'est-ce que lorsque i_e/i_c est proche de 1 qu'un tel effet peut se manifester : on s'explique ainsi les déviations des caractéristiques observées du transistor pour les fortes valeurs de i_e/i_c (faibles valeurs de V_C).

Quoiqu'il soit difficile de calculer exactement la forme de la barrière en présence de trous injectés, il est par contre facile de rendre compte qualitativement du phénomène.

Au centre de la barrière, à $x = 0$, plus de la moitié du courant est transportée par des trous. Les équations (13, 14) doivent donc être remplacées par :

$$\mu[ny + \alpha n'] = C_n + rx \qquad (13')$$
$$\mu[py - \alpha p'] = C_p - rx \qquad (14')$$

[1] Un tel gradient n'apparaît pas dans le modèle discuté par Shockley, qui est unidimensionnel.

avec :

$$C_p > C_n.$$

Les équations (34, 35) s'écrivent alors :

$$\sigma y = (C_p + C_n) + \alpha\mu a + \mu\alpha \frac{\varepsilon_0 k}{4\pi} y'' \qquad (15')$$

$$\mu y \left[\frac{\varepsilon_0 k}{4\pi} y' + ax\right] - \alpha\sigma' + 2rx + C_p - C_n = 0. \qquad (16')$$

D'où avec les mêmes approximations que précédemment, et en supposant que la densité de trous dans le germanium n soit assez faible pour qu'on puisse remplacer y dans le second membre par sa valeur y_0 calculée pour les conditions normales :

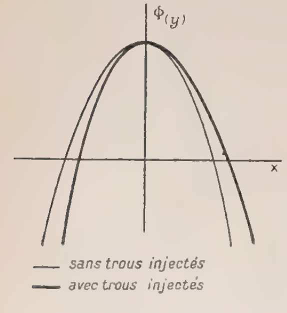


Fig. 19.

$$\varphi(y) = A - kx^2 - k(C_p - C_n) \int_0^x \frac{dx}{\varphi + s}.$$

Le premier membre de l'équation est inchangé, le second membre est modifié d'une manière analogue à celle indiquée figure 19. On doit de plus modifier les conditions aux limites du côté n de la barrière, mais du côté p les conditions aux limites sont inchangées. Donc, et sans même montrer dans le détail de calculs d'ailleurs inextricables, on voit que la barrière sera « écourtée » du côté p (fig. 20).

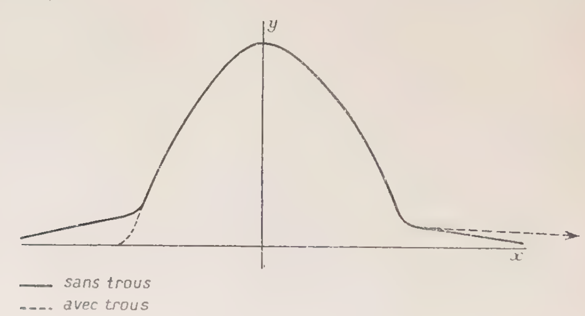


Fig. 20.

Il en résulte une augmentation sensible de la conductance de surface de la couche p, augmentation représentée par l'air hachurée sur la figure 20.

La modulation de la conductance de surface par injection de trous dans la région n est donc un phénomène physique facile à comprendre qualitativement, quoique difficilement calculable.

RÉSUMÉ

J'ai réalisé un traceur électronique de caractéristiques qui permettaient de suivre les effets des différents traitements de surface effectués sur les redresseurs et les transistors au germanium pendant même que ceux-ci prenaient place. Un examen critique des caractéristiques des redresseurs commerciaux ainsi que de ceux que nous avons réalisés et de l'effet du formage électrique du contact, qui abaisse l'impédance inverse du redresseur, nous a amenés à proposer un nouveau modèle pour ces redresseurs.

Dans le modèle proposé j'ai admis qu'une couche d'environ 10^{-3} cm. d'épaisseur à la surface même du germanium contient suffisamment d'atomes d'oxygène diffusés à l'intérieur du réseau pour que sa conductibilité soit du type p, tandis que l'intérieur du semi-conducteur est de type n. La transistion entre ces deux régions est d'ailleurs très graduelle.

J'ai calculé les caractéristiques courant-voltage des jonctions $n - p$ dans le germanium. J'ai trouvé que ces caractéristiques pouvaient se représenter par une équation de la forme :

$$i = 2C_0A \left\{ \exp [V/\beta] - 1 \right\}$$

où $2C_0$ a une valeur de l'ordre de 0,07 A/cm², tandis que β a une valeur au plus égale à kT/e, mais qui peut être bien inférieure à cette valeur.

A partir des résultats de cette étude, j'ai calculé les caractéristiques courant-voltage des diodes au germanium obtenues en plaçant une pointe métallique sur une surface de germanium. Les vérifications expérimentales des relations théoriques ont été effectuées et donnent d'excellents résultats.

J'ai d'ailleurs pu mettre en évidence directement la conductibilité de surface d'échantillons de germanium non préalablement oxydés à l'air en utilisant une lame mince de germanium sur laquelle étaient placées trois pointes, deux sur une face de la lame, et l'autre sur la face opposée. On trouve ainsi que le voltage mesuré entre une pointe où ne passe pas de courant et la base, lorsqu'on fait passer un certain courant dans une autre pointe, est beaucoup plus grand si les deux pointes considérées sont sur la même face de la lame que si elles sont sur des faces opposées, même si la distance entre les pointes est la même. Cette différence s'explique quantitativement par la conductance de surface de l'échantillon considéré. La mesure fournit également un moyen de mesurer la valeur de la quantité $2C_0$ qui est en bon accord avec la théorie.

J'ai également trouvé que le gain de courant des transistors est probablement dû à une modulation de la conductance de surface au voisinage de la pointe du collecteur par le courant d'émetteur. J'ai proposé un mécanisme pour expliquer cette modulation. Les caractéristiques ainsi calculées théoriquement et relevées expérimentalement pour des transistors sont en excellent accord.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon maître, M. le Professeur Y. Rocard, sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien, ainsi qu'à mon camarade C. Dugas qui m'a beaucoup aidé au cours des nombreuses discussions que nous avons eues ensemble sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bloch. — *Zeit. Physik*, 1928, **52**, 555.
2. F. Seitz. — *Ann. Math.*, 1936, **37**, 17.
3. Bouckaert, Schomolukovski et Wagner. — *Phys. Rev.*, **50**, 58.
4. F. Seitz. — *Théorie moderne des Solides*, Masson, 1949 (traduit par C. Dugas).
5. Schottky et Waibel. — *Naturwiss.*, 1932, **20**, 297.
6. Mott et Gurney. — *Electronic Processus in ionic Cristal*. Oxford 1940.
7. Davydov. — *Techn. Phys. URSS*, 1938, **5**, 87.
8. Shockley. — *BSTJ.*, 1949, **28**, 435.
9. Yearian. — Rapport NDRC, n° 14, 115. Purdue University, 1942.
10. Bethe. — Rapport du Rad. Lab., n° 43, 1942, 12.
11. Schiff. — NDRC, n° 14, 140. University of Pennsylvania, 1943.
12. Weisskopf. — NDRC, n° 14, 133. Purdue University, 1943.
13. Welker et Ringer. — *Zeit. F. Natur.*, 1948, **30**, 1.
14. *Cristal Rectifiers*. McGraw Hill.
15. Benzer. — *Journ. of App. Phys.*, 1949, **20**, 805.
16. Brattain et Schockley. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 345.
17. Schockley, Pearson et Haynes. — *BSTJ.*, 1949, **28**, 344.
18. Brattain et Bardeen. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 231.
19. Shockley. — *BSTJ.*, 1949, **28**, 435.
20. Fan. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**.
21. Wagner. — *Phys. Zeit.*, 1931, **32**, 641.
22. Bardeen et Brattain. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1209.

Autres publications :

23. P. Aigrain. — *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 62.
24. P. Aigrain. — *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 194.
25. P. Aigrain et C. Dugas. — *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 377.
26. P. Aigrain. — *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 732.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2505. — 3-1952.

MESURE ABSOLUE D'ACTIVITÉS BÊTA ET APPLICATION A LA DÉTERMINATION DES DENSITÉS NEUTRONIQUES (1)

Par René COHEN

INTRODUCTION

A la fin de la période brillante de la physique nucléaire couvrant les années 1930 à 1940, un certain besoin de mise en ordre des découvertes s'est fait sentir. La détermination précise d'un grand nombre de constantes nucléaires est devenue l'un des principaux objets des recherches effectuées depuis lors. Elle a été facilitée par les progrès considérables réalisés dans le domaine des techniques expérimentales.

La « mesure absolue » a été l'objet de nombreux travaux : mesures absolues de sections efficaces de flux neutroniques, de rendements de réactions, ces grandeurs étant intimement liées.

Malheureusement chaque laboratoire utilise un appareillage et une méthode qui lui sont particuliers et possède en conséquence « sa » densité neutronique étalon ou « son » étalon de ^{32}P ou de ^{131}I, quand ce n'est pas « son » étalon pour l'année 1949 ou 1950 ; dans les rares occasions où des comparaisons ont été effectuées des divergences assez importantes entre les divers étalons ont été mises en évidence.

Il faut espérer que par un retour, dont l'ébauche est heureusement visible, à des conditions normales de travail scientifique les échanges d'informations, de produits radioactifs, de sources de neutrons... deviendront aisés ; par là seront réduit considérablement le temps et économisés les efforts consacrés à ce type de mesures, efforts et temps qui pourront être reportés avec plus de profit sur d'autres problèmes.

Le présent travail ne fait que s'ajouter à la longue liste des « mesures absolues ». Il s'en distingue néanmoins en ce sens que sa première partie apporte au problème de la détermination absolue des activités bêta une solution générale. L'utilisation de la méthode proposée, de mise en œuvre très simple, par des laboratoires différents, ne peut que conduire aux mêmes résultats.

Depuis le moment où j'ai mis au point cette technique, un certain nombre de travaux, effectués indépendamment, ont été publiés, proposant des solutions fondées sur le même principe ; il est permis de croire que le problème de la comparaison des étalons locaux d'activités bêta n'est pas loin de n'avoir plus de raison d'être.

(1) Thèse Doctorat. Paris, janvier 1951.

ication périodique éditée avec le concours
entre national de la Recherche scientifique.

Quelques applications à des mesures de densités neutroniques, d'intensités de sources de neutrons et de rapport de sections efficaces de capture de neutrons thermiques sont décrites dans la seconde partie.

PREMIÈRE PARTIE

MESURE ABSOLUE D'INTENSITÉS DE SOURCES BÊTA

Les diverses méthodes de mesures absolues d'activité β pratiquées jusqu'à ce jour exigent la connaissance, parfois très précise, du schéma de la radioactivité, sinon de la forme du spectre ; elles conduisent à des résultats qui, dans les cas les plus favorables (malheureusement très rares) ne sont exacts qu'à 3 ou 5 o/o près et en général qu'à 10 ou 15 o/o près. A l'exception de la méthode de l'angle solide défini, la plus simple d'entre elles (c'est aussi la plus imprécise), elles font intervenir un appareillage mécanique ou électronique important.

De plus, aucune d'elles ne peut prétendre à l'universalité et, à moins de se contenter de résultats approchés, il faut, pour chaque type de radioactivité, choisir et étudier la méthode de mesure qui semble la meilleure.

Dans les pages qui suivent, nous décrirons le procédé que nous avons mis au point. Il n'est qu'une variante de la plus simple des méthodes habituelles et, comme elle, ne demande qu'un matériel très réduit, réalisable dans un laboratoire même très modeste. Anticipant un peu sur le cours de l'exposé, nous pouvons affirmer qu'il est de mise en œuvre très aisée et qu'il ne présente pas de limitations importantes.

Auparavant nous exposerons les méthodes habituelles et les critiquerons rapidement. Nous donnerons aussi quelques indications sur le très lourd appareillage électronique qu'il nous a fallu utiliser pour confirmer la validité de notre technique, elle, très simple, de mesures absolues d'activité bêta.

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES HABITUELLES DE MESURE ABSOLUE D'ACTIVITÉ BÊTA

Exposons brièvement le problème.

Nous sommes en présence d'une source bêta (positive ou négative) siège de N transitions radioactives par unité de temps. Pour simpli-

fier nous supposerons négligeable pendant toute la durée de la mesure la variation de N due à la décroissance de la source.

De celle-ci peuvent sortir, en plus des électrons de radioactivité, des rayons γ, des rayons X et des électrons de conversion qui leur sont associés, ces divers rayonnements étant plus ou moins absorbés dans la source elle-même.

Il s'agit de déterminer la valeur de N, *activité absolue de la source.*

On peut, pour cela, utiliser un détecteur susceptible de dénombrer les particules l'atteignant. Plusieurs méthodes, dites de numération, reposent sur ce principe.

D'autres méthodes, que nous appellerons « globales », font appel à la mesure de l'énergie dissipée dans un absorbant convenablement choisi par le rayonnement émis.

Nous commencerons par quelques brèves indications relatives à ces dernières, assez peu utilisées actuellement.

I. — MÉTHODES GLOBALES. — a) *Méthodes calorimétriques* (1) (2). — La source radioactive est placée à l'intérieur d'un récipient dont les parois ont une épaisseur suffisante pour absorber complètement les rayons β émis, dont l'énergie cinétique se transforme en chaleur. Cette source de chaleur est alors placée dans un microcalorimètre permettant la mesure de la quantité de chaleur dégagée.

L'énergie due à l'absorption des rayons γ n'intervient qu'à titre de faible correction si l'on choisit convenablement les matériaux constituant le récipient précédent.

La mesure est ainsi pratiquement indépendante de l'état physique de la source radioactive.

Pour remonter à la valeur de l'activité absolue cette méthode exige la connaissance précise de l'énergie moyenne dissipée par désintégration, c'est-à-dire la forme exacte du spectre d'énergie des rayons β émis ainsi que la proportion et l'énergie des électrons de conversion pouvant accompagner la transition.

Il existe peu de transitions β pour lesquelles on ait, avec une précision suffisante, l'ensemble des connaissances demandées, ce qui rend cette méthode difficilement applicable. De plus, elle nécessite l'emploi de sources relativement intenses (au moins quelques centièmes de curie pour un émetteur β d'énergie maximum voisine du Mev.).

b) *Mesure globale de l'ionisation* (1) (3). — La source est placée à l'extérieur, ou mieux, à l'intérieur d'une chambre d'ionisation, la mesure se ramenant à celle d'un courant. Les conditions peuvent être telles que le rayonnement électronique ait son parcours entièrement dans le gaz de la chambre ; dans ce cas la source doit être mince si l'on veut éviter d'introduire une correction importante, donc incertaine, d'auto-absorption.

Les méthodes les plus récentes utilisent au contraire une source uniformément distribuée dans la paroi intérieure de la chambre ; la

mesure de l'énergie dissipée par ionisation dans le gaz remplissant la chambre et la connaissance du pouvoir d'arrêt, par rapport à ce gaz, de la matière constituant la paroi permettent de remonter à l'énergie dissipée dans cette dernière ([1]) (3).

Cette méthode permet la mesure d'intensités de l'ordre de 10 μC.

II. — Méthodes de numération. — a) *Méthode de l'angle solide défini* (1, 4, 5, 6, 7) (fig. 1). — Son principe est simple : la source (que nous pouvons supposer de faibles dimensions) est placée devant un compteur (Geiger-Mueller, proportionnel, à cristal, à scintillations, etc.) dont les impulsions sont amplifiées et reçues dans un système de numération électronique ou mécanique. La connaissance de l'*angle solide* Ω sous lequel la source est vue du détecteur et de l'activité A (nombre d'impulsions enregistrées par unité de temps) suffisent, en première approximation, à déterminer N, activité absolue de la source :

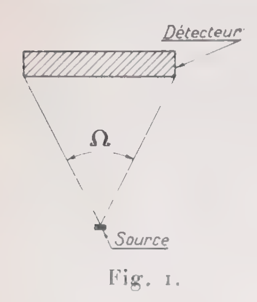


Fig. 1.

$$N = \frac{4\pi}{\Omega} A.$$

En réalité le facteur de proportionnalité reliant N à A doit tenir compte d'autres facteurs que du seul angle solide.

Il faut d'abord mentionner le fait que souvent la radioactivité d'un noyau est accompagnée de l'émission de plus d'une particule. Le terme correctif ainsi introduit dépend de la nature et de la fréquence des particules supplémentaires, c'est-à-dire du *schema de la transition* dont la connaissance est indispensable.

En particulier, des *électrons de conversion interne* insoupçonnés ou dont l'importance est surestimée, peuvent être à l'origine d'erreurs importantes. La correction due aux rayons γ est faible.

Une deuxième cause d'erreur est due à l'évaluation, souvent très imprécise, des corrections *d'absorption et de diffusion* des divers types de rayonnements. On est presque toujours conduit à effectuer des extrapolations « à l'épaisseur zéro » de la source, du support ou de la paroi du détecteur ; elles sont parfois à l'origine de surprises désagréables et ne sont jamais absolument satisfaisantes (4 et 5).

De plus ces extrapolations donnent des facteurs de correction qui ne sont valables qu'avec le dispositif ayant servi à leur détermination. L'utilisation, qui tend à se généraliser, de compteurs sans parois (la source et le compteur étant à l'intérieur d'une enceinte

([1]) Ce procédé permet des mesures absolues précises d'intensité de rayonnement γ d'énergie connue.

remplie du mélange gazeux permettant le fonctionnement du compteur) élimine la dernière des extrapolations citées.

Le dernier terme correctif est dû à l'imperfection du détecteur lui-même ; le nombre d'impulsions enregistrées n'est pas égal au nombre d'agents ionisants entrant dans le compteur et ceci pour plusieurs raisons :

— le compteur, quel que soit son type, présente un « plateau » (en tension ou en discrimination) possédant une *pente*. Elle se traduit couramment par une différence de 10 o/o et souvent plus, des activités enregistrées en début et en fin de palier en présence d'une source déterminée ;

— à la suite d'une impulsion le compteur présente un « *temps mort* » pendant lequel il est insensible et ne compte pas. La somme de ces « temps morts » peut représenter une fraction appréciable de la durée de la mesure ;

— le *rendement du détecteur* n'est pas de 100 o/o. Il peut arriver qu'une particule le traverse sans être détectée.

b) *Méthode des coïncidences* (6) (8). — Elle n'est applicable, en principe, qu'aux transitions β accompagnées de l'émission de rayons γ, c'est-à-dire susceptibles d'être observées simultanément par deux détecteurs différents devant lesquels la source est placée (fig. 2).

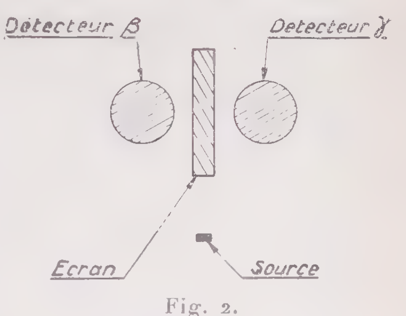


Fig. 2.

Soient $p_\beta(E)$ et $p_\gamma(E)$ les probabilités de détection respectivement, d'un β d'énergie E par le détecteur B sensible aux seuls rayons β, et des γ accompagnant le β précédent par le détecteur Γ spécifique des γ.

A_β et A_γ étant les activités mesurées, on a, en l'absence d'électrons de conversion :

$$A_\beta = \int p_\beta(E)N(E)dE \qquad \text{et} \qquad A_\gamma = \int p_\gamma(E)N(E)dE$$

en désignant par $N(E)dE$ le nombre de rayons β émis par unité de temps avec une énergie comprise entre E et $E + dE$, ce qui entraîne :

$$N = \int N(E)dE.$$

On notera d'ailleurs que $p_\gamma(E)$ reste constant aussi longtemps que E ne passe pas par la valeur maximum d'un spectre β partiel

puisque les rayons γ associés à un spectre β simple sont indépendants de l'énergie du rayon β considéré.

On peut, de plus, compter $A_{\beta\gamma}$, nombre de coïncidences d'enregistrement, par unité de temps, d'une désintégration, à la fois par B et par Γ, et tel que :

$$A_{\beta\gamma} = \int p_\beta(E) p_\gamma(E) N(E) dE.$$

A_β, A_γ et $A_{\beta\gamma}$ sont les seules grandeurs accessibles à l'expérience ; on peut toujours écrire :

$$N = k \frac{A_\beta A_\gamma}{A_{\beta\gamma}}$$

c'est-à-dire :

$$\int N(E) dE = k \frac{\int p_\beta(E) N(E) dE \int p_\gamma(E) N(E) dE}{\int p_\beta(E) p_\gamma(E) N(E) dE}.$$

La valeur de k dépend des formes des diverses fonctions, c'est-à-dire de la connaissance détaillée du schéma, de la forme du spectre β et de l'efficacité de chaque détecteur pour toutes les énergies ; *on ne peut, dans le cas général, calculer la valeur de k.*

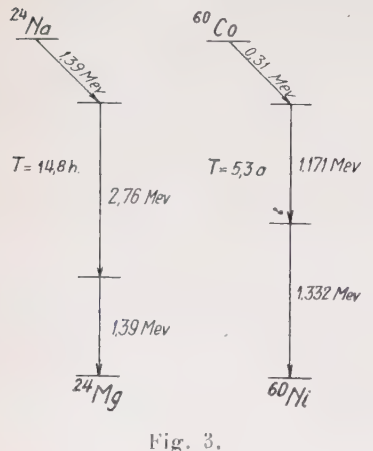


Fig. 3.

On voit immédiatement que k est égal à un si p_β ou p_γ est une constante indépendante de l'énergie ; la formule se réduit alors à :

$$\boxed{N = \frac{A_\beta A_\gamma}{A_{\beta\gamma}}}$$

L'éventualité p_γ constant correspond au passage par un état excité, toujours le même, du noyau formé après émission du bêta ; autrement dit, le spectre β est simple et suivi de l'émission de gamma. Le ^{24}Na et le ^{60}Co sont de ce type (9) (fig. 3). De plus, p_β n'intervenant pas, il importe peu qu'il y ait absorption, diffusion ou réflexion des bêta.

L'éventualité p_β constant ne peut être réalisée qu'en l'absence d'absorption et de diffusion des bêta (compteurs sans parois, source et support très minces) qui faussent les mesures aux basses énergies.

On se tire généralement d'affaire par des extrapolations à l'épaisseur zéro. Le spectre peut alors être complexe.

Pour que p_β et p_γ ne dépendent pas du point d'émission (l'angle solide intervenant dans p_β et p_γ) il faut que la source soit petite devant les dimensions des détecteurs. De plus, dans le deuxième cas, il faut qu'elle soit d'épaisseur uniforme, p_β ne pouvant être constant qu'à cette condition.

L'existence d'électrons de conversion ainsi que celle des gamma d'annihilation rendent plus délicate l'utilisation de la méthode des coïncidences qui suppose, en outre, qu'il n'y a pas de corrélation angulaire entre β et γ, ce qui n'est pas toujours le cas.

Enfin des corrections s'introduisent par suite :

— de coups multiples dans les détecteurs,

— de l'efficacité du compteur bêta pour les gamma,

— des pertes de coïncidences (nous entendons par là les désintégrations donnant lieu à la détection simultanée du bêta et des gamma sans enregistrement de la coïncidence correspondante par l'amplificateur à coïncidences utilisé).

Ces trois causes d'erreur jouent toutes dans le même sens ; les négliger revient à surestimer la valeur de N.

La méthode des coïncidences s'est révélée être la méthode de choix pour les radioactivités du type ^{24}Na, caractérisées par l'émission d'un β conduisant toujours au même niveau excité du noyau final, le retour se faisant par l'émission de rayons γ. Malheureusement il n'existe que peu de transitions qui soient certainement de ce type.

c) *Méthode des filiations* $\alpha \rightleftarrows \beta$ (4). — Cette méthode, applicable seulement à certains émetteurs β naturels est très simple. Nous l'exposerons en prenant un exemple précis :

Le RaE, émetteur β pur (sans gamma) de 5,0 jours de période, donne naissance au Po, émetteur α (T = 140 jours), lequel donne comme produit final un Pb stable.

On part d'une source de RaE, fraîchement préparée, que l'on place devant le détecteur β à étalonner. Un absorbant convenable élimine les α du Po déjà formé au moment de cette mesure.

Quelques semaines plus tard, le RaE ayant disparu, on place la source sur l'une des électrodes d'une chambre d'ionisation à électrodes planes (géométrie dite de « 50 o/o ») et l'on compte les α du Po. On remonte alors, connaissant les périodes, à l'activité absolue du RaE au moment de la mesure β.

Le dispositif β est ainsi étalonné pour les sources de RaE du même type que celle ayant servi la première fois, mesurées en présence de l'écran arrêtant les rayons α du polonium.

Cette méthode est remarquablement simple et conduit à des résultats précis. Mais son champ d'application est très étroitement limité.

III. — Utilisation des méthodes précédentes. — La seule méthode d'application générale est celle de l'angle solide défini, mais c'est la plus imprécise de toutes. C'est pourquoi, toutes les fois qu'une autre est applicable, on l'utilise de préférence.

On fera ainsi une mesure absolue d'activité β de ^{24}Na ou de ^{60}Co par les coïncidences, de RaE ou d'UX_2 par étude de la filiation $\alpha \rightleftarrows \beta$, de ^{32}P par ionisation (l'énergie moyenne β ayant été déterminée par ailleurs), etc...

On peut alors, à l'aide des résultats de ces mesures plus précises, étalonner un compteur β. Il faut, pour cela, faire toutes les corrections d'usage : épaisseur de la source, du support, paroi du détecteur, etc... et les extrapolations habituelles, ce qui permet de déterminer l'angle solide sous lequel la source est vue du compteur.

Ce dernier étant ainsi étalonné, toute autre activité est en principe mesurable mais les résultats ne sont corrects qu'à environ 10 o/o près dans les cas les plus favorables (pas d'électrons de conversion, faibles absorption, diffusion et diffusion vers l'arrière de manière à réduire l'importance des corrections correspondantes).

Dans tous les cas la connaissance plus ou moins précise du schéma de la radioactivité ainsi que de la forme du spectre est requise mais elle n'est que rarement accessible.

Il est intéressant de reproduire ici un tableau de Putman (5) sur la comparaison des résultats de mesures absolues obtenues par des méthodes différentes. Il s'agit d'une même source ou de sources mesurées en valeur relative.

Isotope	Mesure à Harwell (Putman)	Mesure de Gray (3)	Bureau of Stand. U. S. A.	Oak Ridge U. S. A.	Chalk River Canada	M. I. T. U. S. A.
^{60}Co	1,00 (β-γ)	1,02 (β-γ) (ion)	1,025			1,0
^{24}Na	1,00 (β-γ)	1,00 (β-γ) (ion)				
^{32}P	1,00 (Ω)	0,95 (ion)	0,91	0,99	0,91 1,12	1,85
^{131}I	1,00 (Ω)	0,96 1,02 (ion)	0,98	1,05	0,80	1,04

Dans ce tableau l'activité mesurée par Putman est prise pour unité.

β-γ indique une mesure par coïncidences,

Ω indique une mesure par méthode de l'angle solide défini,

ion indique une mesure par ionisation globale.

On voit nettement que les résultats sont très cohérents pour le ^{60}Co

et probablement le ^{24}Na pour lesquels le schéma très bien connu permet l'utilisation de la méthode des coïncidences.

Dès que cette dernière n'est plus applicable (^{32}P) ou que le spectre est complexe (^{131}I) (9), les résultats sont assez dispersés et il est prudent de ne les considérer comme exacts qu'à 10 ou 20 0/0 près.

IV. — COMPTEUR 4π. — On peut regrouper les difficultés inhérentes aux méthodes de numération de la façon suivante :

a) L'angle solide effectif est mal connu par suite, soit d'une non-uniformité de l'efficacité du détecteur pour les divers rayonnements émis, soit de l'existence de diffusions et de réflexions.

D'autre part, il n'y a pas correspondance simple entre le nombre de transformations radioactives dans la source mesurée et le nombre d'impulsions détectées. Il y a à cela deux origines différentes.

b) Le type de transformation radioactive correspondant à la source étudiée (décomposition en spectres partiels avec émissions γ différentes, électrons de conversion).

c) L'appareillage de mesure (absorption et diffusion par les parois et dans l'épaisseur de la source).

La méthode que nous avons mise au point tend à l'élimination ou tout au moins à une réduction considérable de ces trois ordres de difficultés.

a) Nous avons réalisé un compteur de Geiger tel que tout rayonnement ionisant issu de la source pénètre dans le compteur quelle que soit sa direction d'émission. L'angle solide utile est effectivement de 4π — ce qui vaut à l'appareil le nom de compteur 4π — et se trouve donc parfaitement déterminé.

b) En raison même de l'utilisation d'un angle solide égal à 4π, si des particules telles que photons, électrons de conversion accompagnent l'émission d'un rayon β et déclenchent le compteur, l'impulsion correspondante se confond avec celle du rayon β et ne donne donc lieu à aucune correction.

Quel que soit le schéma de la transition radioactive β, *on enregistre une et une seule impulsion par désintégration.*

c) La source se trouvant à l'intérieur du compteur, il n'y a aucune correction de paroi. Reste seulement la question de l'épaisseur de la source. Mais nous remarquerons que par suite du gain d'efficacité dû au plus grand angle solide utilisé, on peut mesurer des sources 10 à 100 fois plus faibles qu'avec les dispositifs classiques et par conséquent beaucoup plus minces.

Ainsi que pour toutes les méthodes utilisant un compteur sans paroi, existe la difficulté due à la lenteur relative de mise en œuvre, la source devant être placée à l'intérieur du compteur. Dans notre dispositif il s'écoule 25 à 30 minutes entre le moment où la source est disponible et celui où l'on peut commencer les mesures, ce qui

limite l'utilisation de la méthode à des radioactivités de période supérieure à 5 ou 10 minutes.

On pourrait cependant assez facilement construire un dispositif réduisant ce temps à environ 5 minutes.

En conclusion, nous pouvons dire que la *méthode du compteur 4π est d'usage très général, qu'elle élimine pratiquement toutes les difficultés inhérentes aux autres méthodes et réduit celles provenant de la source elle-même.*

Avant de nous étendre plus longuement sur sa mise au point et les résultats que l'on peut en obtenir, nous examinerons l'ensemble de l'appareillage électronique utilisé dans ce travail.

CHAPITRE II

ÉTUDE CRITIQUE DE L'APPAREILLAGE ÉLECTRONIQUE UTILISÉ DANS CE TRAVAIL

L'électronique étant l'interprète nécessaire du détecteur, nous devons nous assurer avant toute chose de la valeur de sa traduction, de sa fidélité ainsi que de ses oublis ou de son imagination.

Nous passerons en revue les divers types d'appareils utilisés et pour chacun d'eux nous définirons les meilleures conditions d'utilisation.

Tous ces appareils ont été fabriqués par la Division des Constructions Electriques du Commissariat à l'Energie Atomique (10).

I. — Amplificateurs et système de numération (Echelles). — L'impulsion négative provenant du détecteur directement ou par l'intermédiaire d'un autre appareil (amplificateur à coïncidences, discriminateur, etc.) arrive sur la grille d'une première amplificatrice fonctionnant en classe A. Celle-ci délivre alors une impulsion positive qui attaque la grille, polarisée un peu au-dessous de son cut-off, d'une deuxième amplificatrice. L'impulsion finale, négative, est envoyée sur les bascules du système diviseur (par 10, 100 ou 1 000) du nombre d'impulsions.

La sensibilité de l'échelle, pour une impulsion de forme donnée, dépendra donc essentiellement du circuit d'entrée de l'amplificateur (écrasant plus ou moins l'amplitude de l'impulsion) et du réglage de la polarisation de la deuxième amplificatrice.

Les impulsions provenant des compteurs ayant une certaine distribution en amplitude (due à l'existence d'impulsions rapprochées), *il est indispensable de standardiser les sensibilités des diverses échelles.*

Nous avons, en général, opéré de la manière suivante : les impulsions provenant d'un compteur sont envoyées simultanément sur deux échelles. La polarisation V_1 de l'une d'elles étant fixée, on effectue des comptages simultanés pour différentes valeurs V_2 de la polarisation de l'autre. On relève la différence relative des 2 comptages. On recommence en fixant une deuxième, une troisième, etc., valeur fixe de la polarisation de la première échelle.

On peut ainsi construire un diagramme (fig. 4), les polarisations des deux échelles étant portées sur les axes, où l'on trouve une région à l'intérieur de laquelle la différence relative des comptages est inférieure à 1.0^{-4}.

Il suffit alors de fixer définitivement les polarisations à des valeurs correspondant au centre de cette plage pour avoir deux échelles « étalons » (flèches sur la figure).

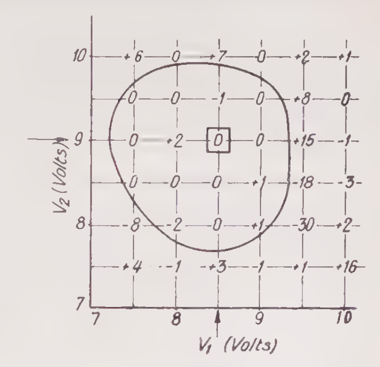


Fig. 4. — Les nombres représentent les différences sur 10^4 impulsions.

On peut ensuite déterminer rapidement la polarisation correcte pour n'importe quelle autre échelle.

Il n'est pas besoin d'ajouter que cette standardisation n'a de sens que si la tension d'alimentation (secteur) est bien stabilisée (±5 V.). L'utilisation d'autotransformateurs réglables et de fers saturés permet d'atteindre aisément ce résultat.

Un ensemble de trois échelles standardisées a parfaitement fonctionné pendant plus de 10 mois sans nouveau réglage.

Il faut remarquer que l'existence d'un seuil de sensibilité implique nécessairement la perte d'une certaine proportion des impulsions originales. Mais cela importe peu, cette proportion étant la même pour les diverses échelles et par ailleurs très faible ; de plus, provenant d'impulsions rapprochées, cette perte fera partie des pertes de comptage dues au temps mort du compteur.

Nous verrons en fait que l'utilisation de circuits spéciaux élimine complètement ces impulsions de faible amplitude.

Nous ne parlerons pas ici des bascules ; leur fonctionnement est très sûr et ne nous a jamais donné d'ennuis sérieux. Elles suivent, sans pertes, des taux de comptage (comptage non périodique) au moins égaux à 10^3 impulsions/seconde.

II. — Réducteurs d'impédance a cathode suiveuse (préamplificateurs). — Ces circuits ont été systématiquement utilisés. Ils permettent à l'impulsion délivrée par le détecteur d'atteindre l'amplificateur

sans perdre de son amplitude en tension. Nous avons eu fréquemment à utiliser un compteur à une distance de l'échelle supérieure à 2 m. et la faible impédance d'une telle ligne aurait normalement fortement écrasé l'impulsion.

De plus, les échelles ne recevant ainsi que peu d'impulsions d'amplitude voisine de leur seuil de sensibilité, leur standardisation s'en trouve facilitée.

III. — Hautes tensions stabilisées. — Elles sont de deux types. Les unes, provenant d'une première série construite en 1947-1948, permettent d'atteindre 1 500 V. d'une façon continue.

Au bout d'un an d'usage leur stabilité est plus que douteuse et des sauts de 10 V. sont fréquents.

Une nouvelle série permet d'atteindre 2 500 V. et, après plus d'un an d'utilisation, une variation de $\pm$ 10 V. du secteur ne produit encore qu'une variation de $\pm$3 V. à 1 000 V.

Pendant la première demi-heure de fonctionnement suivant un long repos, on observe une lente dérive (environ 2 o/o) due probablement à l'échauffement des résistances.

IV. — Compteurs Geiger-Mueller. — Nous avons systématiquement utilisé pour les mesures courantes des compteurs métalliques (environ 20 mg./cm² d'Al ou de Mg) autocoupeurs, type Collège de France. Leur vie moyenne est voisine de cinq mois et leur plateau s'étend sur 150 V. environ avec une pente de 5 à 10 o/o pour 100 V. (source non canalisée) [1]. Ils sont très stables dans les conditions normales d'emploi, et présentent des pertes voisines de 1 o/o pour un taux de comptage de 200 par seconde.

V. — Signification de la pente du plateau d'un compteur Geiger-Mueller. Utilisation d'un préamplificateur a temps mort imposé. — La géométrie source compteur étant fixée, le nombre d'impulsions enregistrées dépend de la tension appliquée au compteur, cette variation pouvant atteindre facilement 10 à 15 o/o du début à la fin du « plateau » du compteur, dans le cas d'un bon compteur.

On conçoit que l'existence d'une telle pente rende très difficile une mesure absolue à l'aide d'un compteur Geiger-Mueller (Notons que, quel que soit le détecteur utilisé, le taux de comptage dépend toujours de la valeur d'un paramètre qui peut être une tension de discrimination, un facteur de multiplication, etc.).

De l'ensemble des travaux publiés (11 à 16) et de nos propres expériences, il ressort que l'on peut attribuer à trois causes cet accroissement du taux de comptage.

[1] Les pentes seront toujours exprimées en pour cent pour 100 V. et nous ne répéterons plus « pour cent volts ».

Lorsque la tension appliquée au fil augmente :

a) La région du compteur dans laquelle l'apparition d'une paire d'ions suffit à provoquer l'impulsion augmente ; cette variation du volume électrique utile se traduit par une variation de l'angle solide effectif.

b) On observe l'apparition d'impulsions multiples (dues surtout à

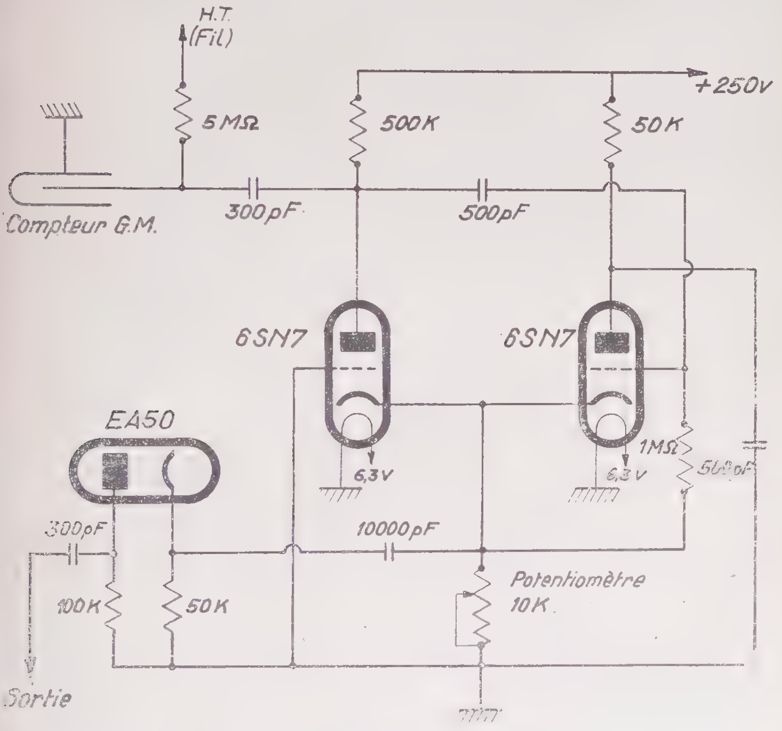


Fig. 5. — Préamplificateur à temps mort (M. Chaminade). L'appareil actuellement construit en série au C. E. A. en dérive.

des électrons libérés par l'arrivée des ions positifs sur la cathode) dont la proportion croît.

c) Le temps mort décroît et les pertes diminuent.

Nous pouvons exclure tout parasite indépendant d'une impulsion primaire. Il se manifesterait en effet par un fort mouvement propre ou par une instabilité importante.

L'importance relative de ces trois effets dépend de la géométrie source compteur et de la construction de ce dernier (diamètre, longueur, fil, etc.).

Pour éliminer la cause « *a* » il faut établir une canalisation telle que le rayonnement à détecter ne traverse qu'une région du compteur pour laquelle la variation du volume électrique soit nulle, par exemple en obligeant le faisceau à passer près du centre du compteur et au voisinage du fil.

Pour éliminer « *b* » et « *c* » nous utilisons depuis le mois de mai 1948 un circuit à temps mort imposé, construit par M. Chaminade, ingénieur au C. E. A (fig. 5). Des circuits analogues réalisés ultérieurement dans d'autres pays ont été décrits dans la littérature (11) (12) (17).

Le principe de cet appareil est le suivant : pour une amplitude suffisante de l'impulsion venant du compteur, un univibrateur se déclenche et abaisse la tension sur le fil du compteur à quelques centaines de volts au-dessous de la tension d'utilisation (300 V.) et l'y maintient pendant une durée τ imposée par les éléments du circuit.

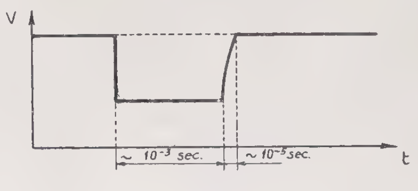


Fig. 5 *bis.*

Ensuite la tension est restituée en un temps très petit devant τ, le temps mort imposé (fig. 5 *bis*). Les avantages de ce circuit sont multiples :

— En choisissant un τ convenable (supérieur au temps de collection des ions positifs) *on empêche la formation d'impulsions doublées* dues à l'arrivée des ions positifs sur la cathode, ce qui est notre but principal.

— Le temps mort étant bien déterminé, *il est possible de calculer avec précision le nombre d'impulsions perdues*, ce que l'on ne peut faire avec un compteur utilisant un circuit normal ; nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

— L'impulsion envoyée sur l'amplificateur étant une fraction bien déterminée de la chute (300 V.) de tension imposée au fil, et ayant une valeur de plusieurs volts, indépendante de l'amplitude primaire, *le problème de la standardisation des échelles ne se pose plus ;* il est en principe reporté sur les préamplificateurs. En fait, le compteur ne pouvant être actionné que dans des conditions normales, les impulsions qu'il délivre sont toutes égales et d'amplitude nettement

supérieure au seuil de leur détection par le préamplificateur, ce qui rend inutile tout réglage précis de sensibilité [1].

Nous avons utilisé pendant plus de 2 ans (fonctionnement supérieur à 800 heures) un tel circuit sans avoir eu le moindre incident. Ces appareils sont maintenant construits en série au C. E. A.

Nous pouvons résumer l'effet de la canalisation et de l'élimination des impulsions parasites en donnant le résultat de quelques expériences effectuées sur un petit compteur β ordinaire.

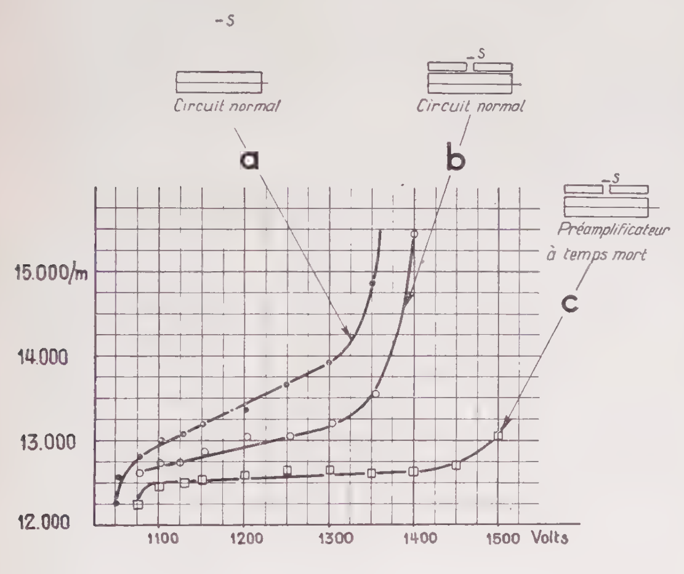


Fig. 6.

Utilisant une source de RaE nous avons tracé le palier du compteur (fig. 6) :

a) dans les conditions habituelles d'utilisation, les électrons émis par la source n'étant pas canalisés : la pente est voisine de 6 o/o (courbe *a*) ;

b) avec une bonne canalisation, les électrons traversant le compteur au voisinage de son centre : la pente est voisine de 2 o/o (courbe *b*) avec un circuit électronique normal : elle n'est plus que de ,3 o/o (courbe *c*), avec un temps mort imposé.

On voit que, pour ce type de compteur, la pente est surtout d'ori-

[1] Il faut fixer une fois pour toutes cette sensibilité du préamplificateur, la valeur du temps mort de ce dernier en dépendant légèrement.

gine géométrique, les coups multiples n'intervenant qu'assez peu.

Nous ne l'avons cependant pas éliminée complètement et il subsiste une indétermination sur la valeur de l'activité. On peut, dans chaque cas particulier, essayer d'interpréter cet effet résiduel. Nous l'avons fait dans le cas du compteur 4π. On peut alors supprimer pratiquement l'erreur précédente.

VI. — Amplificateur proportionnel. Sélecteur d'amplitude. — L'amplificateur, type ABV série 200, a un gain constant (10 000) pour des fréquences comprises entre 500 et 200 000 c./s. Il est précédé d'un préamplificateur de gain voisin de 25.

Les limites de la bande passante sont définies par un circuit CR et un circuit RC dont on peut faire varier les constantes de temps pour adapter l'amplificateur, dans l'intervalle de fréquences mentionné plus haut, au type d'impulsion à amplifier.

De plus, un atténuateur permet de n'admettre qu'une fraction du signal incident et de faire ainsi varier le gain effectif de 10 à 10 000.

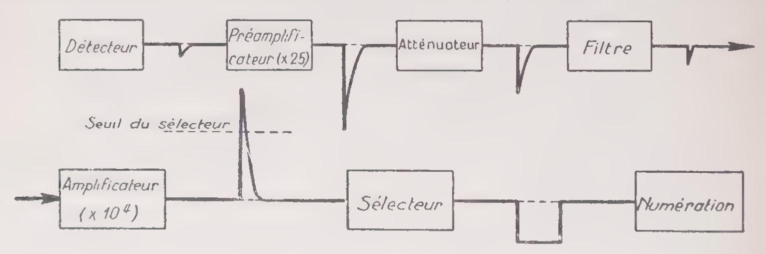


Fig. 7. — On a représenté sur la figure l'impulsion à la sortie du détecteur et aux différents stades précédant son enregistrement.

Les impulsions positives que l'amplificateur délivre peuvent être envoyées sur un sélecteur type SAO 300. Celles dont l'amplitude dépasse un certain seuil que l'on peut régler à volonté, actionnent un multivibrateur apériodique donnant des impulsions rectangulaires négatives que l'on dirige sur une échelle pour être comptées (fig. 7).

Un oscilloscope de contrôle permet d'observer les impulsions à l'entrée ou à la sortie du sélecteur.

Ces deux appareils sont très sûrs et très stables. Après leur allumage il est cependant prudent d'attendre environ une heure avant de commencer les mesures.

VII. — Amplificateurs a coïncidences. — a) *Amplificateur standard à deux voies.* — Tels qu'ils sont livrés, ils ont un temps de résolution, mesuré par la méthode des coïncidences fortuites, voisin de $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ s.

L'existence de sorties auxiliaires permet de compter simultanément les impulsions arrivant sur chaque voie en même temps que les coïncidences.

Ces appareils demandent à être utilisés avec quelques précautions par suite de la non standardisation :

— des sensibilités d'entrée, non seulement des appareils entre eux, mais aussi des deux voies d'un même amplificateur ;

— des impulsions délivrées par les trois sorties (deux sorties simples et la sortie coïncidences).

Cependant, comme pour les échelles, l'utilisation systématique des préamplificateurs à temps mort élimine ces difficultés.

b) *Amplificateur à coïncidences à temps de résolution variable.* — Il s'agit d'un appareil de série, modifié sur notre demande et possédant quatre temps de résolution différents (de 0,16 à 6 μs.), le passage d'une valeur à l'autre s'effectuant par simple manœuvre d'un commutateur placé sur le panneau avant.

Il est nettement plus délicat que les amplificateurs ordinaires, l'encombrement des circuits dans le châssis étant très grand. Cependant, quelques contrôles, précautions et une surveillance constante permettent d'obtenir un fonctionnement sûr.

CHAPITRE III

COMPTEUR 4π

I. — Description générale (fig. 8 et 8 *bis*) (18). — Le compteur se compose essentiellement de deux cylindres en laiton identiques et se coupant suivant deux génératrices communes [1].

La source, placée dans le plan d'intersection et au voisinage du centre, est parallèle aux fils (anodes) tendus suivant l'axe de chaque cylindre. Normalement ces fils sont en parallèle mais peuvent éventuellement être alimentés séparément.

Afin de permettre à tout électron quittant la source d'avoir une probabilité très voisine de l'unité de créer, le long de son parcours, au moins une paire d'ions, nous avons adopté le diamètre relativement grand de 4 cm. pour les cylindres, la distance des axes étant de 2,8 cm. On peut ainsi utiliser des sources ayant près de 2 cm. de large.

[1] Nous avons, *a priori*, préféré cette forme à celle d'un seul cylindre séparé en deux par un plan diamétral, le champ étant alors très déformé et probablement très faible dans les angles formés par le cylindre et le cadre porte-source.

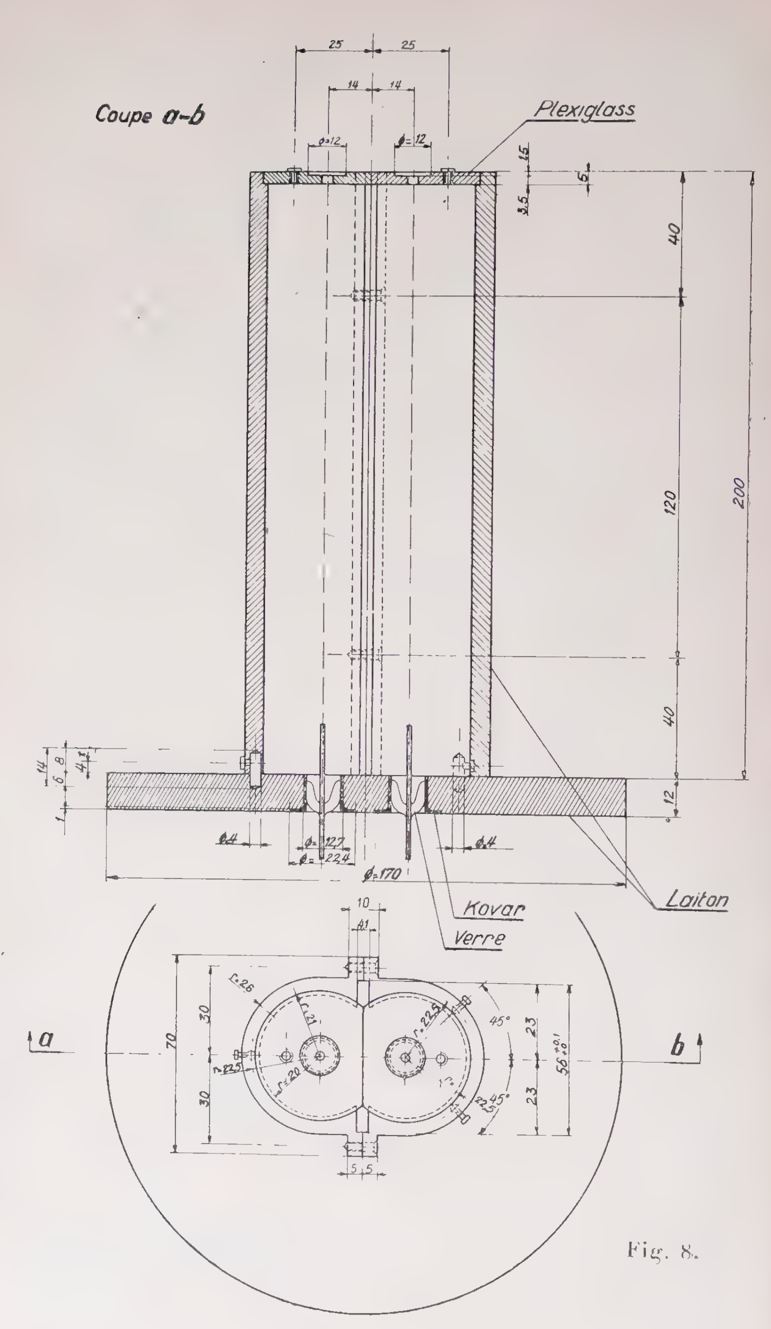


Fig. 8.

Pour diminuer le plus possible la pente géométrique, il était indiqué de rendre le compteur sensible sur une longueur de l'ordre de 10 cm. (2 à 3 fois le diamètre). Enfin, pour éliminer les décharges et l'instabilité dues à l'accumulation de charges sur les isolants (supports des fils) nous avons été amenés à adopter une longueur totale de 20 cm. pour les cylindres; les isolants se trouvent alors à

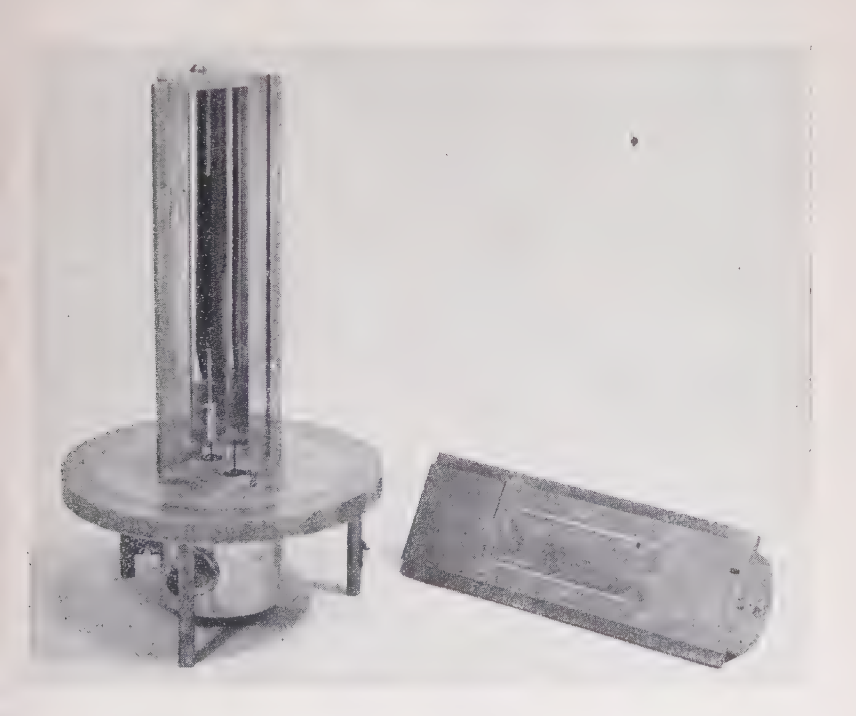


Fig. 8 *bis*.

plus de 5 cm. de la région normalement balayée par les ions associés aux impulsions.

Pour rendre commode la réalisation d'une bonne étanchéité, nous avons placé l'ensemble sous une cloche rodée, reposant sur une platine de laiton. Trois tétons permettent de fixer les cylindres à cette platine.

Des parois épaisses (6 mm.) donnent une grande rigidité au compteur; de plus elles arrêtent les rayons β émis par le potassium du verre de la cloche.

Une rainure ménagée entre les deux cylindres permet de glisser, sur toute la longueur du compteur, un cadre (fig. 9) composé de

deux rectangles entre lesquels on peut serrer une feuille métallique mince servant de support à la source.

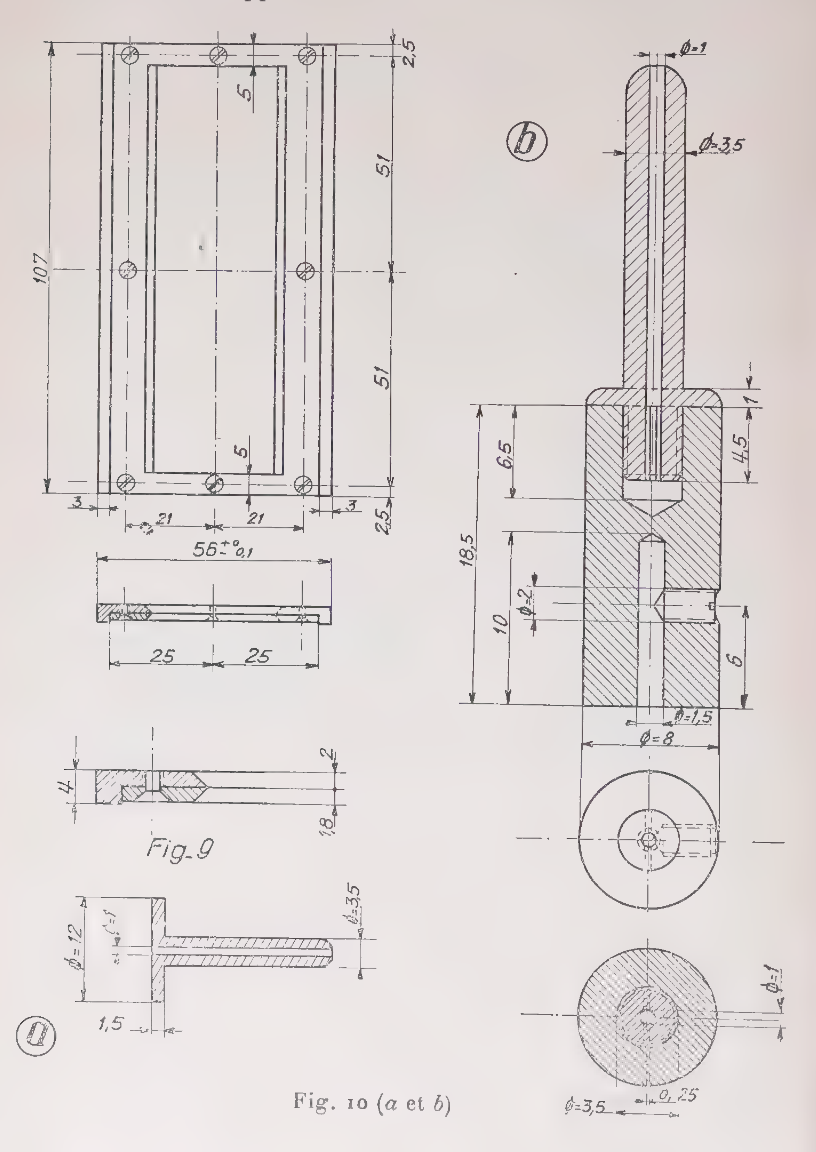


Fig. 10 (*a* et *b*)

Les bords de ce cadre sont taillés de manière à réduire au minimum les angles susceptibles de perturber le champ électrique.

Des passages verre-kovar permettent à deux tiges de wolfram de 0,5 mm. de diamètre de traverser la platine et par l'intermédiaire de pièces en laiton, d'alimenter les fils. Ceux-ci sont enfin fixés sur des pastilles de plexiglass situées à la partie supérieure du compteur. On dispose d'un jeu de guides de laiton, A et B (fig. 10), ce qui permet de faire varier la longueur utile du fil.

Signalons pour finir, qu'en cas d'utilisation séparée des deux demi-compteurs, il faut, dès la platine, blinder les sorties des deux fils pour éliminer tout entraînement d'un compteur par l'autre.

II. — DÉTERMINATION DES VALEURS OPTIMUM DES PARAMÈTRES MÉCANIQUES. — Fenton et al (15) ayant étudié en très grand détail l'effet des divers paramètres dont on dispose sur la pente et la longueur des paliers des compteurs Geiger-Mueller, nous avons effectué une série d'essais analogues destinés à déterminer les meilleures conditions de fonctionnement du compteur 4π. Ces essais nous ont permis de retrouver l'ensemble des résultats de Fenton et de montrer ainsi que le compteur 4π se comporte comme un compteur du type classique.

Dans tout ce qui suit, et sauf indication contraire, nous avons systématiquement utilisé un préamplificateur à temps mort. Au paragraphe suivant nous indiquerons en détail le rôle de ce circuit et la valeur adoptée pour le temps mort.

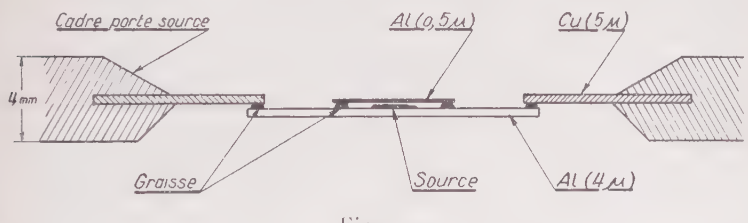


Fig. 11.

Le gaz de remplissage a toujours été un mélange d'argon à 10^{-4} d'oxygène et d'alcool éthylique distillé avec le plus grand soin.

a) *Sources* (fig. 11). — Elles se présentent en général sous forme d'un carré de 10 à 20 mm. de côté que l'on colle par ses bords sur la feuille mince tendue normalement dans le cadre et dans laquelle un trou carré de dimensions légèrement inférieures à celles du carré source a été découpé. Le collage se fait aisément à l'aide de traces de graisse à vide.

Le carré source se compose d'une feuille très mince d'aluminium ($<$ 0,5 mg./cm²) sur laquelle est collée, par simple contact, ou de nouveau par une couche très mince ($\sim$ 0,2 mg./cm²) de graisse, la source elle-même, ou sur laquelle est déposée une goutte de solution active.

Dans tous les cas, la moindre trace apparente d'isolant perturbe le bon fonctionnement du compteur. Si la source déposée sur la feuille mince est isolante on la recouvre d'une feuille d'aluminium de 0,15 mg./cm².

On peut ainsi obtenir couramment des carrés sources dont la masse superficielle totale est inférieure à 2 mg./cm².

Il est à remarquer que le compteur fonctionne normalement lorsqu'aucune feuille n'est placée dans le cadre porte-source ou que seule une bande étroite sépare partiellement les deux cylindres.

b) *Source étalon.* — Pour tous les essais, mises au point, etc., nous utilisons depuis près de 2 ans une source réalisée de la manière suivante : de l'oxyde d'uranium est mélangé à une solution de silicate de sodium ; la pâte obtenue est étalée au pinceau sur une feuille mince d'aluminium ; après séchage à l'air on obtient une peinture bien adhérente [1].

Une petite bande (1×2 cm²) de la feuille peinte est découpée et appliquée sur une feuille de cuivre de 50 μ, l'utilisation de cellophane adhésive permettant une bonne fixation ; on recouvre le tout d'une autre feuille de Cu ; le sandwich ainsi obtenu est découpé au format du cadre porte-source et ses bords soudés électriquement par points.

c) *Longueur optimum de fil utile.* — La longueur utile du fil est la distance entre les extrémités des deux guides. Le palier a une pente minimum lorsque cette distance est voisine de 9,5 cm. Un fil plus long conduit à rapprocher le volume utile du plexiglass et du passage verre-kovar, augmentant ainsi la pente ; de plus, il augmente le mouvement propre ; de même, un fil plus court augmente l'effet géométrique.

Dans le montage définitif, le milieu des fils est à la même hauteur que le centre du cadre porte-source.

d) *Diamètre du fil.* — Nous avons essayé des fils de 0,07, 0,12 et 0,24 mm. de diamètre. La pente est franchement plus faible ($\sim$ 1 0/0/100 V.) avec les deux derniers qu'avec le premier ($\sim$ 2 0/0) [2].

Nous avons donc utilisé indifféremment des fils de molybdène ou de wolfram de 0,12 ou 0,24 mm.

e) *Pression gazeuse. Efficacité.* — Tout électron quittant la source supposée ponctuelle, placée au centre du cadre, parcourt au moins 15 mm. dans le compteur.

La probabilité de détection d'un électron, égale à $1 - e^{-n}$, où n est le nombre moyen de paires d'ions créées le long de son parcours

[1] Nous remercions M. Kayas, du Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, qui nous a communiqué cette technique.

[2] Il est difficile de préciser davantage ; la mesure de pentes de cet ordre exige l'enregistrement de plusieurs millions d'impulsions avant d'en obtenir une valeur précise seulement à 20 0/0 près.

dans le gaz, est supérieure à 0,995 si $n > 5{,}3$; ceci correspond, pour un parcours de 15 mm. dans le mélange gazeux utilisé, à une pression voisine de 5 cm. Hg pour des électrons à leur minimum d'ionisation (16).

En général les électrons auront un parcours dans le compteur supérieur à 15 mm. et il est à prévoir que l'efficacité sera pratiquement égale à un pour une pression de 5 cm. Hg, même si la source a des dimensions voisines du centimètre.

Afin de nous en assurer, nous avons tracé avec une grande précision les paliers pour des pressions totales de 50 (dont 5 d'alcool) et

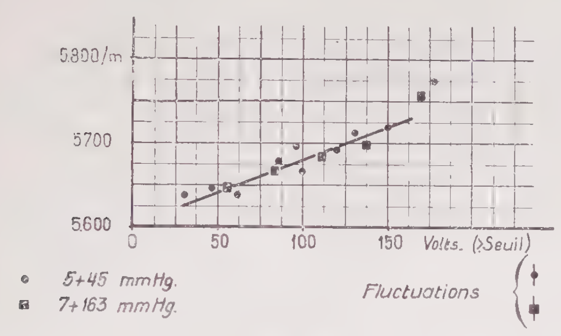


Fig. 12.

de 170 (dont 7 d'alcool) mm. Hg. Les résultats sont reportés sur la figure 12 et montrent que les deux courbes sont superposables à moins de $2 \cdot 10^{-3}$.

Ces mesures montrent que l'*efficacité est supérieure à 0,998 dès que la pression est égale à 5 cm. Hg*. Dans tout ce qui suit nous avons admis qu'elle était égale à 1,000.

Ce résultat, obtenu avec le spectre β de UX_2 ($E_{max} = 2{,}32$ Mev) composé surtout d'électrons au minimum d'ionisation est, *a fortiori*, valable pour tout émetteur β.

Nous avons en général utilisé une pression de l'ordre de 8 à 10 cm. Hg dont 1 d'alcool.

III. — Pente du plateau du compteur 4π. Origine. — *Nous appellerons comptage vrai d'un compteur, le taux de comptage qui, corrigé des pertes dues au temps mort, est égal au nombre de particules* (ou de groupes de particules émises simultanément) *traversant le compteur.*

Cette expression ne peut avoir un sens que si l'on connaît avec précision :

1° la probabilité de création d'au moins une paire d'ions par électron traversant le compteur ;

2° la probabilité qu'a une paire d'ions de donner naissance à une impulsion, et ceci en tout point intérieur au compteur.

La première condition est satisfaite pour le compteur 4π, la probabilité étant l'unité.

La deuxième exige une canalisation très poussée éliminant tous effets de bords du canaliseur, réflexions, tous effets de bout dans le compteur, etc.; de ce point de vue, le compteur 4π, détectant les électrons émis suivant n'importe quelle direction, est un dispositif canalisé à l'extrême, supprimant tous les effets précédents, en particulier ceux de bout : les extrémités des fils sont à plus de 40 mm. de la source et la probabilité de création d'une paire d'ions atteint l'unité pour un parcours très inférieur.

Autrement dit le *compteur 4π ne présente pas de pente d'origine géométrique* (¹).

En toute rigueur le comptage vrai n'est pas défini ; en plus des particules émises par la source, le compteur reçoit celles du mouvement propre pour lequel le compteur présente une pénte voisine de 3,5 o/o ; mais ce dernier n'étant, dans toutes nos mesures, que quelques pour cent de l'activité de la source, cet effet est négligeable.

Les deux conditions précédentes ne sont pas suffisantes, le plateau présentant toujours une pente faible ; nous ne savons pas *a priori* à quelle tension se trouve le comptage vrai.

Il nous faut donc étudier plus en détail le plateau et d'abord réduire sa pente au minimum.

Pente minimum : Utilisant une source du même type que la source étalon, nous avons tracé les paliers correspondant à l'absence de temps mort extérieur, puis à des valeurs croissantes de ce temps ; les résultats sont reportés sur la figure 13.

Nous voyons que pour :

τ ext. . . .	0	0,5	0,8	1,6	5 (10^{-3} s.)
La pente est de	3,5	3,5	~ 1	~ 1	$\sim 0,25$ (o/o)

ce qui montre que la pente est due essentiellement aux coups multiples et que le résidu de 0,25 o/o (pour $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ s.) leur est encore probablement dû.

D'un remplissage à l'autre, la pression et le temps mort étant les mêmes, la pente varie. Ainsi, avec $\tau \# 10^{-3}$ s. et $p = 8$ cm. Hg, elle oscille entre 0,8 et 1,6 o/o ; la cause de cette variation est sans aucun doute à rechercher dans la présence et la proportion variable d'impuretés dans les gaz et vapeurs utilisés. Ceci ne fait que confirmer l'idée que la pente la plus faible jamais observée ($< 0,2$ o/o) est due

(¹) Dans le compteur 4π, pente géométrique et efficacité sont étroitement liées ; un remplissage sous faible pression d'hélium donnerait naissance à une forte pente géométrique due à la valeur inférieure à un de l'efficacité.

encore à des impulsions multiples. Après dix mois d'usage intensif, la pente du compteur est passée (pour $\tau = 10^{-3}$ s.) de 1 o/o à 2,5 o/o.

Rien d'essentiel n'ayant été modifié durant cette période, il ne pou-

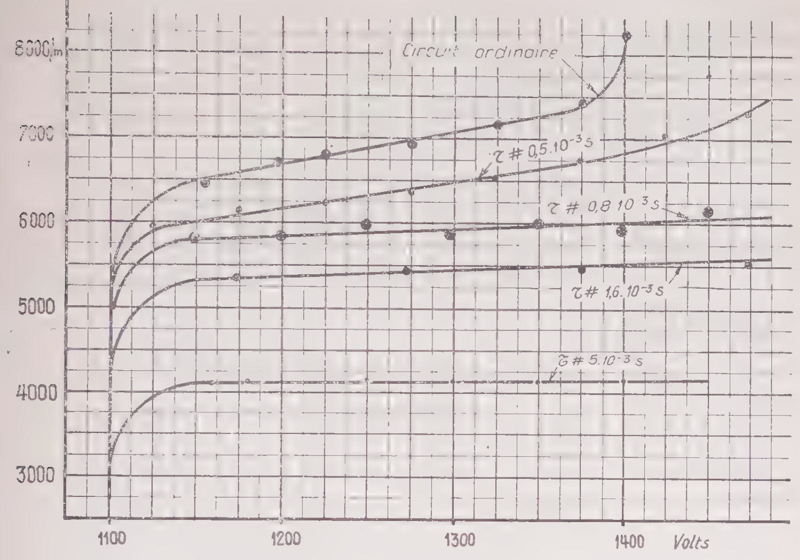


Fig. 13. — La dimension des points indique la précision des mesures.

vait s'agir que d'une modification de l'état de surface de la cathode. Après un réalésage des cylindres les conditions de fonctionnement sont redevenues normales.

IV. — Étude du compteur 4π fonctionnant en dessous du seuil. — Il nous a semblé intéressant d'obtenir quelques renseignements sur le fonctionnement du compteur au-dessous du seuil Geiger [1]. *Dans cette région, l'amplitude de l'impulsion, beaucoup plus faible qu'en régime Geiger, est insuffisante pour créer des coups multiples.* En effet ces derniers, dus aux ions positifs atteignant la cathode, ont une probabilité de production proportionnelle à l'amplitude de l'impulsion ; n'atteignant que quelques pour cent dans la région Geiger, on peut les négliger en dessous.

Par cette étude nous pouvons espérer déterminer les taux de comptage pour plusieurs valeurs de la tension au-dessous du seuil,

[1] Le « seuil Geiger » est la tension à partir de laquelle toutes les impulsions ont la même amplitude ; il est en général différent du « seuil de l'appareillage », tension à partir de laquelle certaines impulsions ont une amplitude suffisante pour être amplifiées ; avec notre appareillage la différence des seuils est de l'ordre de 10 V.

les raccorder à ceux obtenus en dessus et finalement déterminer le comptage vrai du compteur 4π.

L'étude du fonctionnement des compteurs en dessous du seuil Geiger a été entreprise par un grand nombre d'auteurs (16) (19) et de nombreux résultats obtenus, en particulier sur la forme de certains spectres β.

Nous aurons, dans la deuxième partie de ce travail, l'occasion d'y revenir.

Bornons-nous à rappeler qu'il existe, pour des tensions inférieures à celle du seuil Geiger, une région où l'amplitude de l'impulsion est proportionnelle à l'ionisation laissée dans le compteur par l'électron qui lui a donné naissance.

Le facteur de proportionnalité entre la charge recueillie et l'ionisation primaire est une fonction croissante de la tension ; plus précisément ce facteur de multiplication double tous les 80 V. environ pour la majorité des mélanges gazeux utilisés pour le remplissage.

La source étalon est placée dans le compteur rempli du mélange habituel argon-alcool sous une pression totale de 5 cm. Hg. L'alcool (inutile pour le fonctionnement en proportionnel) nous permet de passer facilement en régime Geiger.

Les cylindres de laiton sont réunis à la — H. T. Le compteur repose, par l'intermédiaire de pieds isolants en plexiglass, sur une plaque métallique. Le tout est coiffé d'une grande cloche métallique formant blindage.

Les impulsions, recueillies sur les fils, sont envoyées sur l'ensemble préamplificateur (gain 25), amplificateur proportionnel (gain 10^4) et sélecteur déjà décrit.

Après quelques essais nous avons choisi la bande passante définie par les constantes de temps 10^{-5}-10^{-3} s. du filtre ; l'amplitude était environ la moitié de l'amplitude maximum (correspondant à la bande la plus large), les effets microphoniques et le bruit de fond insignifiants ; de plus le choix de cette bande nous permet d'utiliser un taux de comptage voisin de 100/s. sans voir apparaître des distorsions.

On recueille à la sortie du sélecteur toutes les impulsions qui, après amplification, ont une amplitude supérieure à 2 V. L'utilisation du réducteur permet de faire varier le gain effectif de 25×10 à $25 \times 10\,000$ (25 étant le gain du préamplificateur).

La figure 14 groupe les résultats obtenus en faisant varier ce gain pour diverses tensions appliquées au compteur. Nous avons appliqué, à la sortie du discriminateur, un temps mort voisin de $5 \cdot 10^{-3}$ s. pendant lequel toute impulsion se présentant à l'entrée du discriminateur est perdue.

Le tracé des courbes correspondant à $V < 900$ V. est assez arbitraire, un seul point ayant été déterminé pour chacune d'elles. De plus, nous n'avons pas dépassé le gain 125 000 au-dessus duquel le bruit de fond rendait les mesures très difficiles.

L'examen de ces courbe montre que *seule la tension de 970 V. nous permet de donner une valeur précise du taux de comptage.* L'amplification 125 000 est visiblement insuffisante pour les tensions

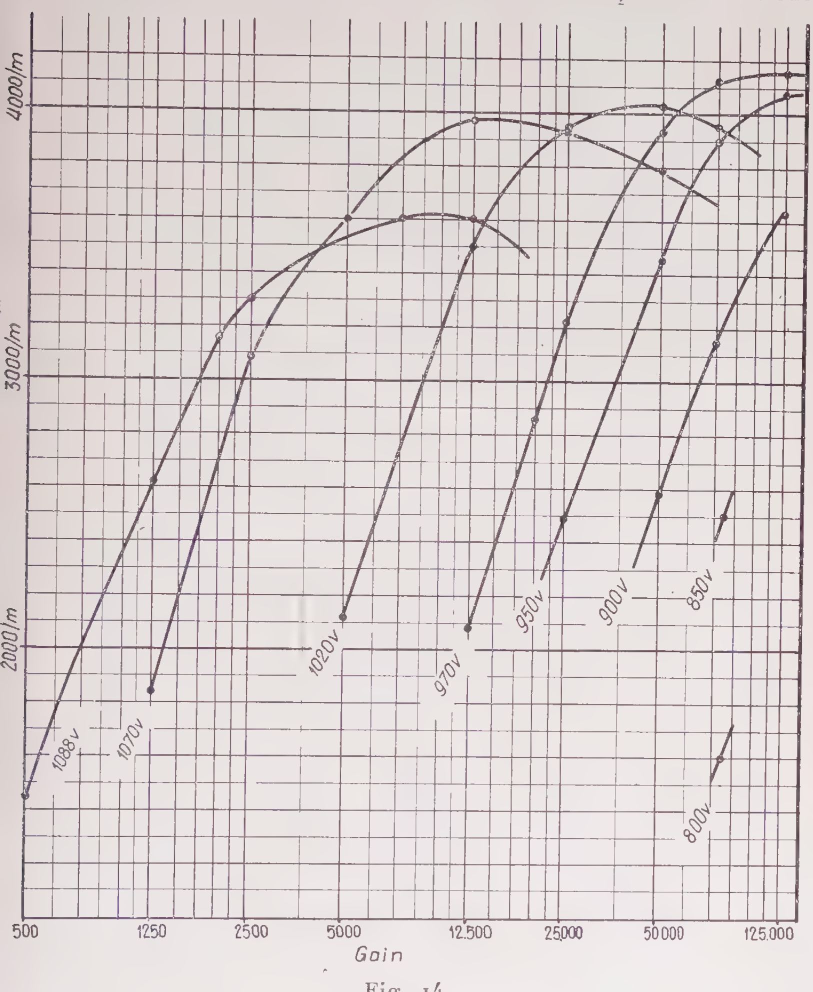


Fig. 14.

inférieures ; par contre une saturation se produit pour les tensions supérieures. En particulier on ne compte plus aucune impulsion à 1 125 V., quel que soit le gain (c'est à cette tension que se situe le seuil Geiger) ; les impulsions ont alors une amplitude de l'ordre du volt, valeur très supérieure à celle qui, d'après le constructeur, correspond à l'apparition de la saturation.

Par des considérations simples sur lesquelles il est inutile d'in-

sister, les résultats précédents nous permettent d'obtenir la variation du coefficient de multiplication M(V) en fonction de la tension. De 650 à 950 V, M(V) est voisine d'une exponentielle, sa valeur doublant d'un facteur 2 tous les 80 V. environ, ce qui est en bon accord, ainsi que les valeurs absolues, avec les résultats précis déjà publiés pour l'argon (19).

Nous pouvons en conclure que le *fonctionnement de notre compteur est correct dans la région proportionnelle* et que le taux de comptage de 4 140 ± 25 par minute obtenu pour V = 970 V. est bien celui de la source étalon.

Nous n'avons malheureusement pu déterminer ce taux de comptage pour d'autres valeurs de la tension. Néanmoins, ce seul résultat, obtenu à 150 V. au-dessous du seuil Geiger permet le raccordement attendu avec la zone Geiger.

V. — Comptage vrai du compteur 4π. — Afin de raccorder la mesure obtenue en proportionnel au plateau Geiger il était indispensable de travailler avec le même temps mort (imposé par le sélecteur).

Pour ce faire, nous avons envoyé les impulsions du compteur, fonctionnant cette fois en Geiger, sur le sélecteur [1] réglé comme précédemment à 2 V.

[1] Celui-ci n'acceptant que des impulsions positives nous avons utilisé le réducteur d'impédance habituel, les impulsions étant prises sur la plaque (fig. 15) au lieu de l'être sur la cathode.

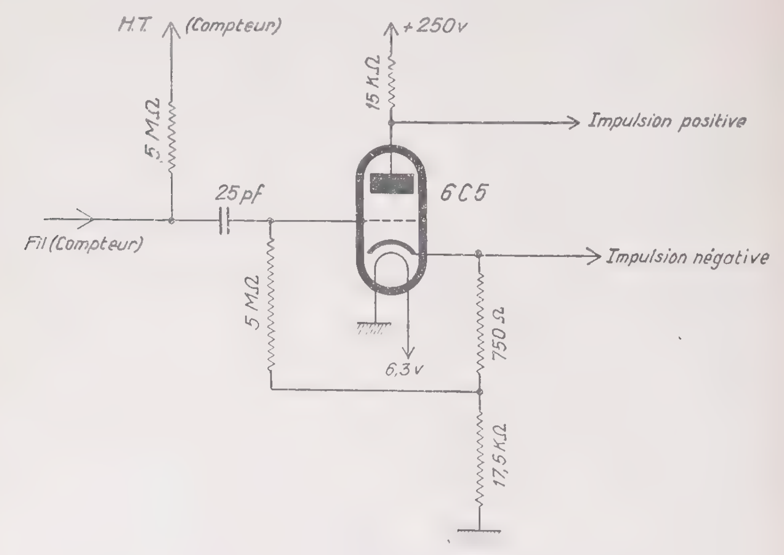


Fig. 15. — Dans le préamplificateur normal la résistance de 15 KΩ n'existe pas.

Le palier Geiger obtenu, ainsi que le point correspondant à la région proportionnelle, sont reportés sur la figure 16. On voit que *sur près de 500 V. le taux de comptage ne varie pas de plus de 1 o/o* et c'est déjà une très bonne approximation du comptage vrai que de prendre le taux de comptage au début du plateau Geiger, l'erreur étant inférieure à 0,6 o/o.

En pratique il n'est pas possible de travailler avec un temps mort aussi élevé, les pertes étant très importantes.

L'utilisation d'un temps mort plus faible augmentant la pente, l'approximation précédente ne serait pas aussi bonne.

En principe, il suffirait de faire une fois pour toutes une mesure très précise de la source étalon avec le temps mort précédent pour

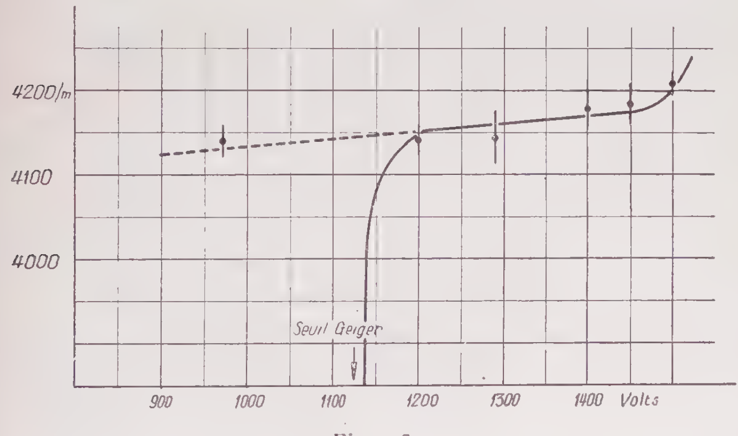


Fig. 16.

obtenir, à 0,5 o/o près, l'activité absolue de cette source. Cette source ainsi étalonnée nous permettrait de déterminer la tension donnant le comptage vrai pour tout autre temps mort.

Malheureusement ce n'est pas possible : dès que la pente atteint une valeur de l'ordre de 1 o/o ($\tau \# 10^{-3}$ s.) elle varie d'un remplissage à l'autre.

Nous devons donc déterminer la tension de comptage vrai à chaque remplissage.

La pente n'étant due qu'aux coups multiples, il nous suffit de déterminer le nombre de ces derniers à une tension correspondant à un point dans le plateau pour avoir le comptage vrai.

On y parvient très facilement si l'on se souvient que la production des coups multiples est proportionnelle à l'amplitude de l'impulsion : on déterminera cette dernière ainsi que le taux de comptage pour deux tensions différentes. Une règle de trois et une soustraction conduisent immédiatement au comptage vrai.

A cet effet les impulsions du compteur, rendues positives comme nous l'avons déjà indiqué, sont envoyées sur le discriminateur.

Pour une tension donnée, les impulsions ont des amplitudes comprises dans une bande très étroite ; il suffit d'augmenter la tension de discrimination en surveillant l'échelle recevant les impulsions pour déterminer à mieux que 0,5 V. la valeur pour laquelle le taux de comptage baisse brusquement.

La figure 17 montre comment varie le taux de comptage en fonction de la tension de discrimination pour une tension supérieure de

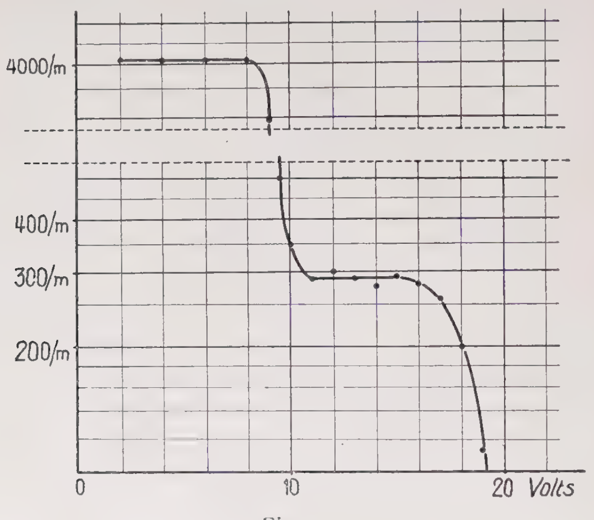


Fig. 17.

150 V. au seuil : en plus des impulsions de 9 V. dues à l'avalanche se produisant le long de l'un des deux fils, on en observe de 18 V. dues à des coïncidences (réflexions, etc.) entre les deux.

Quelques minutes suffisent pour obtenir la courbe donnant l'amplitude en fonction de la tension appliquée (fig. 18*a*).

Elle présente la caractéristique bien connue d'une cassure à environ 150 V. au-dessus du seuil (13) (15) (20).

Dans les 100 premiers volts du plateau l'amplitude varie linéairement : en extrapolant la droite on voit qu'elle coupe l'axe des tensions à environ *15 à 25 V. au-dessus du seuil* [1], résultat valable pour tous les remplissages et pressions utilisés.

[1] Le seuil, tension à partir de laquelle on commence à enregistrer des impulsions, dépend évidemment du circuit d'entrée de l'amplificateur utilisé ; nos échelles étant standardisées il est le même pour toutes.

Comme en général cette tension est inférieure à celle du début de plateau, *le taux de comptage vrai s'obtient en extrapolant les 100 premiers volts du plateau* (fig. 18*b*) *jusqu'à la tension définie précédemment.*

Dans le cas où la décroissance de l'échantillon à mesurer ne laisse pas le temps de déterminer la pente, on fera les mesures à 80 V. au-dessus du seuil (on est certainement dans le plateau).

La pente étant comprise dans l'intervalle 0,85-1,65 o/o pour le temps mort utilisé habituellement (# 10^{-3} s.), il suffira, pour obtenir

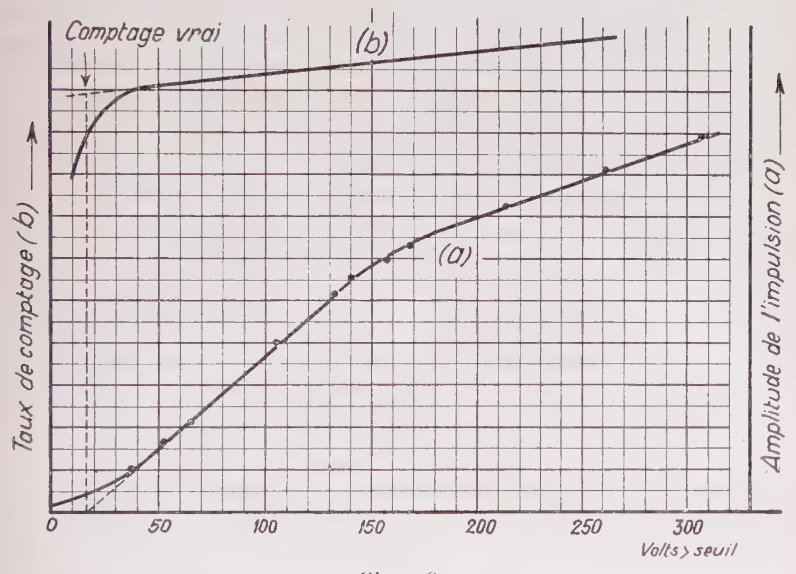


Fig. 18.

le comptage vrai, de diminuer la valeur mesurée de 0,8 o/o et d'ajouter 0,3 o/o à la rubrique des erreurs.

Nous ferons ici plusieurs remarques :

La première c'est qu'*il est indispensable d'utiliser un temps mort extérieur franchement plus grand que celui du compteur.* Sinon l'extrapolation précédente n'a aucun sens, la pente étant d'origine complexe. Il faut aussi bien insister sur le fait que nous devons utiliser les 100 premiers volts et non le plateau entier (1).

Enfin il faut noter que la précision maximum sur le comptage vrai

(1) Nous devons dire que nous n'avons jamais pu tracer un palier suffisamment précis pour y observer une cassure. Il aurait fallu pour cela enregistrer plus de 25 millions d'impulsions.

n'est pas limitée par la technique mais par la précision statistique, c'est-à-dire par l'intensité de la source, ceci pour ne pas parler de la patience de l'expérimentateur.

VI. — Pertes. — Avec un compteur fonctionnant normalement, aucune contrainte extérieure ne lui étant imposée et toutes les impulsions qu'il délivre au-dessus d'une certaine amplitude étant enregistrées, les pertes sont de l'ordre de 1 à 2 o/o pour un taux de comptage de 100/s.

Diverses formules ont été proposées pour le calcul des pertes. Chacune d'elles fait une hypothèse sur le fonctionnement du compteur, en particulier sur la manière dont la tension est restituée à la suite d'une impulsion. Le choix de la formule dépend aussi de l'amplificateur, de son seuil de sensibilité, etc.

Cependant on constate que les pertes, souvent, ne sont pas reproductibles et pratiquement, pour les mesures précises, les expérimentateurs se limitent à des taux de comptage pour lesquels les pertes n'excèdent pas 1 o/o, toutes les formules se réduisant alors à une forme qui traduit le fait que pour des pertes relatives faibles, il y a proportionnalité entre elles et le taux de comptage.

Même dans ces conditions, la précision statistique des résultats est insuffisante pour affirmer qu'il en est bien ainsi, mais l'erreur est alors très faible.

Une cause importante de cette mauvaise définition des pertes est à rechercher dans l'existence des coups multiples. Peu de choses ont été dites à ce sujet.

Il est très difficile de savoir comment le temps mort, ce temps caractérisant la restitution de la tension et qui figure dans toutes les formules de pertes, varie avec la tension.

Des courbes (12) ont été données indiquant, ce qui est plausible, qu'il décroît quand la tension croît. Mais on néglige en général le fait qu'à une tension donnée la proportion de coups multiples dépend du taux de comptage, diminuant quand ce dernier augmente. En effet, la proportion d'impulsions d'amplitude inférieure à la normale croît avec le taux de comptage. L'amplitude moyenne décroissant, il en sera de même de la proportion de coups multiples et la détermination d'un temps mort par décroissance n'a pas de signification simple. Ce n'est qu'une manière d'exprimer le résultat d'une mesure expérimentale de pertes.

De tout ce qui précède il ressort que *les pertes ne seront connues avec précision que si :*

a) *les coups multiples sont éliminés ;*

b) *le temps mort est imposé de l'extérieur* et donc bien défini.

Ces deux conditions sont satisfaites par l'emploi du préamplificateur à temps mort.

La figure 5 donne la valeur de la tension appliquée au compteur en fonction du temps à l'époque d'une impulsion.

Nous voyons qu'après production de cette dernière, le compteur est parfaitement insensible pendant une durée de l'ordre de 10^{-3} s. ajustable. Il existe ensuite un temps un peu inférieur à 10^{-5} s. pendant lequel la tension remonte à sa valeur initiale. Pendant ce temps, des impulsions peuvent se produire (1 0/0 pour 1 000/s.) avec une amplitude différente de l'amplitude normale et produire des écarts à la formule des pertes. Mais il ne s'agit plus ici que d'une perturbation de l'ordre de 10^{-3} pour 1 000/s., c'est-à-dire parfaitement négligeable dans les conditions expérimentales habituelles.

Si donc nous négligeons ce temps de retour, la formule des pertes s'écrit (21) :

$$\boxed{\frac{N_{\text{vrai}}}{N_{\text{compté}}} = 1 + N_{\text{vrai}}\,\tau} \qquad (1)$$

τ étant la durée du signal rectangulaire imposé par le circuit et dont nous disposons [1].

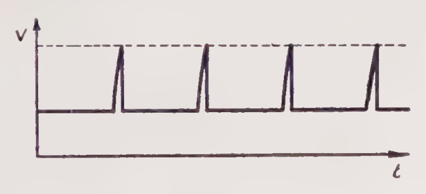


Fig. 19.

Pour N_v petit on retrouve la proportionnalité entre pertes et τ, générale à toutes les formules lorsque les pertes sont faibles.

Pour $N_v \to \infty$ la formule devient $N_c = 1/\tau$, le taux de comptage étant alors indépendant du comptage vrai et égal à la fréquence de relaxation de l'univibrateur du circuit. Physiquement cela revient à dire que, dès que la tension est restituée (fig. 19), une nouvelle impulsion se produit.

VII. — Détermination précise du temps mort. — Nous utilisons une source de ^{128}I, de période $T = 24{,}99 \pm 0{,}02$ minutes (22), d'intensité au début de la mesure voisine de $3 \cdot 10^3$/s. On règle une fois pour toutes la sensibilité d'entrée du préamplificateur à temps mort ainsi que la tension de fonctionnement.

[1] Sous la forme équivalente $N_c/N_v = 1 - N_c\tau$ sa signification physique est immédiate : elle exprime simplement le fait que le détecteur n'est sensible que pendant la fraction $1 - N_c\tau$ de la durée de la mesure.

Le palier obtenu avec cette source, l'activité vraie étant voisine de 1 000/s. et les pertes de 50 o/o, présente une pente voisine de 0,5 o/o et est garant du bon fonctionnement du compteur sous ces conditions.

On effectue des mesures de 4,5 minutes toutes les 5 minutes.

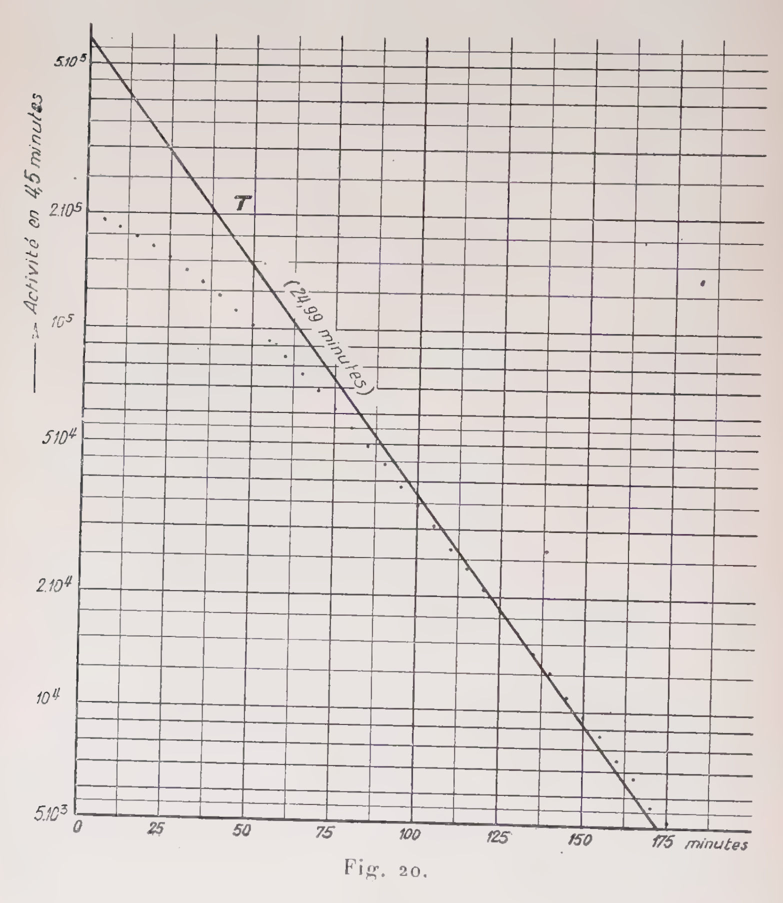


Fig. 20.

Les comptages en fonction du temps sont reportés sur la figure 20. On voit nettement sur la courbe les pertes relatives très importantes (70 o/o) au début de la mesure. On observe ensuite une région où les pertes sont relativement faibles, puis, vers la fin des mesures, le mouvement propre (300 par mesure) intervient de façon importante.

Voyons maintenant comment nous avons vérifié la validité de la formule (1).

Un procédé courant repose sur le tracé de l'exponentielle T de période 24,99 minutes semblant s'adapter le mieux aux résultats expérimentaux dans la région où les pertes sont négligeables. On compare ensuite chaque valeur expérimentale à la valeur correspondante de T (augmentée du mouvement propre) et, appliquant la formule (1), on en tire τ. Si T a été bien choisi la valeur de τ est bien définie; sinon il faut recommencer avec une autre exponentielle. Le procédé est fastidieux ; il est de plus assez imprécis.

Nous avons opéré d'une manière un peu différente.

Dans la formule $N_{vrai}/N_{compté} = 1 + N_{vrai}\,\tau$ [1] :

$$N_{vrai} = N_I + M$$

N_I étant l'activité vraie de l'iode et M le mouvement propre pendant la durée de la mesure.

Nous traçons alors une exponentielle T de période 24,99 minutes se rapprochant le plus possible de l'activité vraie de l'iode N_I ; $T = aN_I$ et il n'y a aucune difficulté à choisir T telle que $a = 1 \pm 0{,}2$ par exemple.

On a alors, d'après la formule (1) :

$$\frac{T + aM}{N_{compté}} = a(1 + M\tau) + T\tau$$

et en posant $a(1 + M\tau) = b =$ constante :

$$\boxed{\frac{T + aM}{N_{compté}} = b + T\tau} \qquad (2)$$

En principe, nous ne pouvons calculer avec précision $T + aM$, a n'étant connu qu'à 20 o/o près. Mais si nous nous limitons aux mesures pour lesquelles $N_{compté} \geqslant 2 \cdot 10^4$ (fluctuations $\geqslant 200$) l'erreur absolue sur aM, égale à $0{,}2\,M = 60$ par mesure, peut être négligée et on peut écrire $T + aM = T + M$.

On calcule alors pour chaque mesure l'expression $\frac{T + M}{N_{compté}}$; les valeurs obtenues sont portées, en fonction de la valeur de T, sur la figure 21.

Les points obtenus s'alignent bien, conformément à la formule (2), *le long d'une droite.*

[1] Dans le cas d'une source décroissant avec le temps, cette formule n'est valable que si la durée des mesures est petite devant la période, ce qui est le cas ici.

La pente de cette droite, égale au temps mort τ, a pour valeur $0{,}885 \cdot 10^{-3}$ s. à 1,5 o/o près.

Son ordonnée à l'origine $b = a(1 + M\tau)$ nous donne immédiatement la valeur de a donc celle de l'activité vraie de l'iode à tout instant.

Vérifiée pour les taux de comptage supérieurs à 100/s., la formule (1) l'est certainement pour les valeurs inférieures.

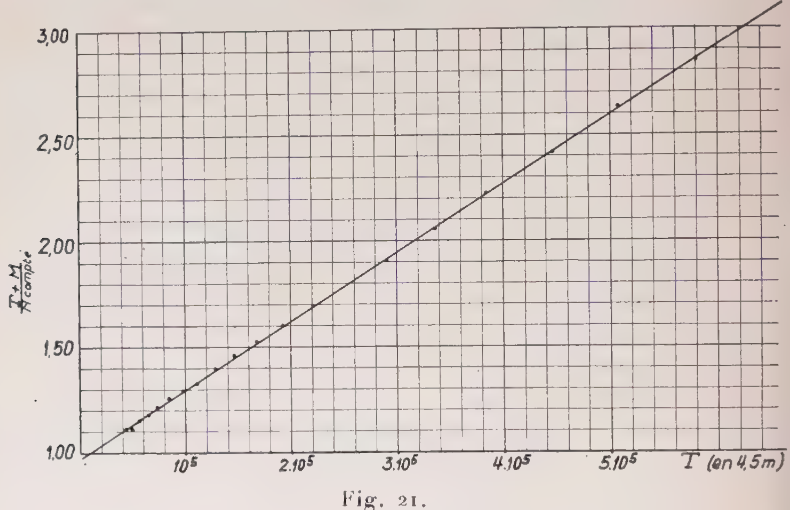


Fig. 21.

Nous pouvons en conclure que l'*utilisation d'un préamplificateur à temps mort permet d'utiliser en toute sécurité la formule* (1) jusqu'à des taux de comptage pour lesquels les pertes relatives atteignent 70 o/o [1].

Le préamplificateur à temps mort est très fidèle. Nous avons, par une nouvelle décroissance d'iode effectuée 6 mois après la première, obtenu $\tau = 0{,}895 \cdot 10^{-3}$ s. à 2 o/o près.

VIII. — Fidélité du compteur. — Cette caractéristique très importante ne pouvait être mise en évidence qu'à la suite des études décrites précédemment sur le comptage vrai, la formule des pertes et la détermination du temps mort.

L'activité absolue de notre source étalon, mouvement propre déduit, a été déterminée à plusieurs reprises entre mars 1949 et juin

[1] Les compteurs ordinaires cessent en général de fonctionner normalement à de tels taux de comptage lorsqu'ils sont utilisés sans préamplificateur à temps mort.

1950 en utilisant diverses pressions, temps morts, diamètres et longueurs de fils.

Les résultats, avec leur précision, sont reportés sur la figure 22.

De l'ensemble de ces mesures, il ressort que *le compteur* 4π *est très fidèle* et qu'*il est par lui-même un appareil de mesure absolue*, ne demandant aucun étalon de référence.

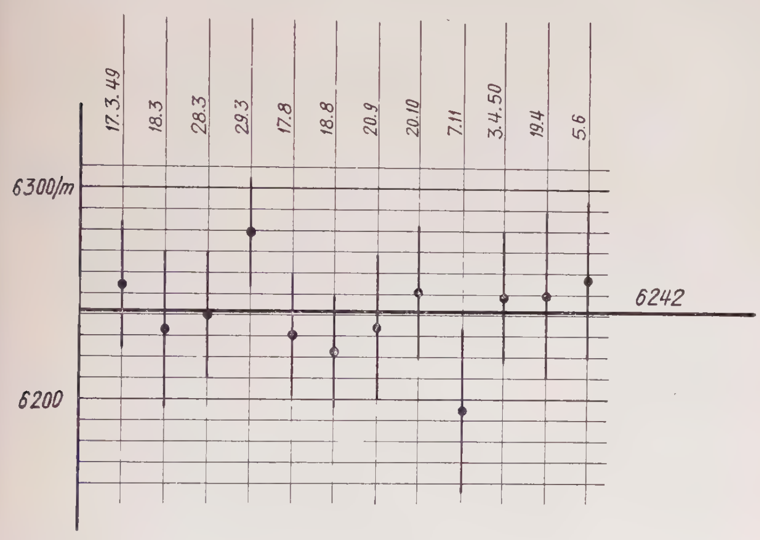


Fig. 22.

L'activité absolue de notre source étalon est de 6 242 ± 12 *par minute.*

Cette valeur est suffisamment précise pour permettre la mesure d'un temps mort inconnu à environ $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ s. près.

IX. — Précision des mesures. — Rappelons brièvement la signification des termes utilisés pour indiquer les erreurs de mesure lorsque ces erreurs obéissent à la loi de Gauss (23).

Prenons par exemple la numération d'un grand nombre de transitions radioactives se produisant dans une source d'intensité indépendante du temps.

Si *n est le nombre le plus probable* de ces transitions pendant la durée de la mesure et *m le nombre obtenu lors d'une mesure* :

a) *m* a une probabilité égale à 0,843 d'être dans l'intervalle défini par $n \pm \sqrt{2n}$:

$\sqrt{2n}$ *est « la précision »*

b) m a une probabilité égale à 0,684 d'être dans l'intervalle défini par $n \pm \sqrt{n}$:

$\sqrt{n}$ *est « l'erreur quadratique moyenne »*

(c'est la « standard deviation » anglo-saxonne) ;

c) m a une probabilité égale à 0,500 d'être dans l'intervalle défini par $n \pm 0{,}6745\sqrt{n}$:

$0{,}6745\sqrt{n}$ *est « l'erreur médiane »*

(c'est la « probable error » anglo-saxonne) ;

d) la valeur moyenne de $|n - m|$, égale à :

$0{,}798\sqrt{n}$ *est « l'erreur probable ».*

Plus généralement, on définira « la précision » de la mesure d'une grandeur quelconque dont la valeur exacte est a, comme l'erreur Δa telle que le résultat d'une mesure ait une probabilité égale à 0,843 de tomber dans l'intervalle défini par $a \pm \Delta a$.

On définira de façon analogue les autres erreurs.

La signification de ces erreurs étant définie, le choix de l'une d'entre elles n'est plus qu'affaire de convention et de tradition.

Nous avons, dans ce travail, systématiquement adopté « la précision » et l'avons indifféremment appelée erreur ou précision.

Lorsqu'une valeur déterminée par d'autres auteurs intervient et que le type d'erreur adopté n'est pas connu, nous avons admis qu'il s'agit de la « standard deviation » pour les travaux anglo-saxons et de la « précision » pour les travaux français.

Nous n'avons effectué nos calculs d'erreurs qu'après les avoir toutes ramenées à la « précision ».

La précision des mesures absolues d'activité β à l'aide du compteur 4π est limitée essentiellement par les trois causes suivantes :

a) *Les fluctuations d'origine statistique.* — On peut, en principe, les réduire autant qu'on le veut. En fait ce n'est possible que pour des activités de longue période.

Pour des périodes de l'ordre de l'heure on effectue en général une série de mesures les rapportant toutes à un même temps, ce qui introduit l'erreur due à la période. On peut arriver à une erreur voisine de 1 o/o.

La précision la meilleure est obtenue lorsqu'on mesure une activité de période assez courte pour pouvoir être suivie pendant au moins cinq périodes et dont l'activité initiale est assez faible pour n'introduire qu'environ 3 o/o de pertes. Dans ces conditions le nombre d'impulsions enregistrées est voisin de 96 o/o du nombre de noyaux radioactifs présents au début et il n'y a pas d'autre cause de fluctua-

tions que celles portant sur les 4 o/o perdus ; elles sont négligeables.

C'est là un cas très particulier de la formule générale (24) donnant l'erreur statistique, très proche du cas idéal où, toutes les désintégrations étant détectées, il n'y a plus aucune fluctuation.

b) *L'erreur sur la détermination du comptage vrai* (pente, pertes). — Elle est en général de l'ordre de 1 o/o.

c) *La self-absorption dans la source* qui est de l'ordre de 2 o/o

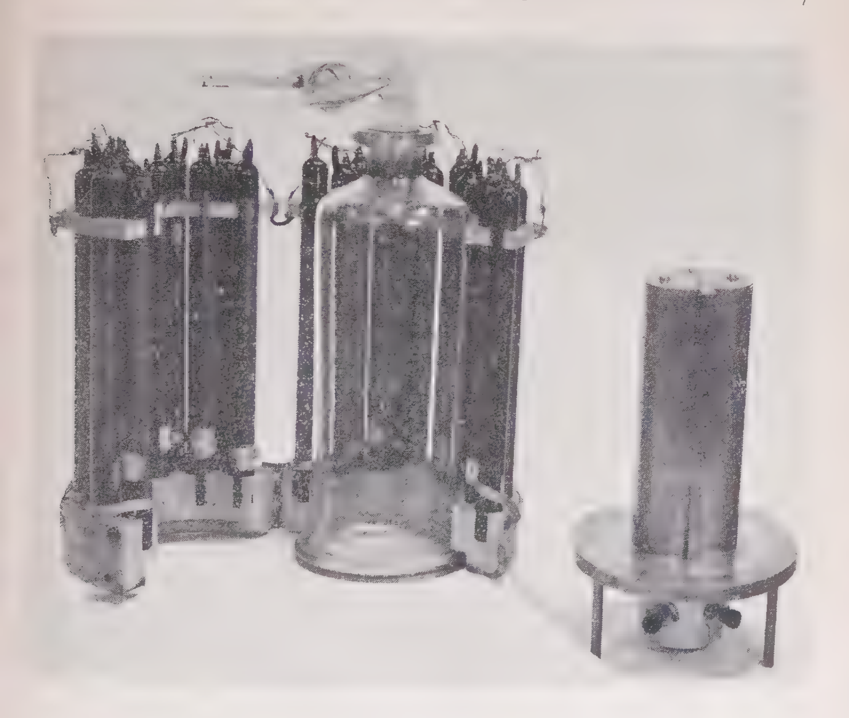


Fig. 23.

par mg./cm² pour un spectre β d'énergie maximum voisine du Mev. On peut la déterminer à mieux que 30 o/o près, ce qui introduit sur le résultat final une erreur de 1 o/o pour une source, facilement réalisable, de 2 mg./cm².

La somme quadratique des trois erreurs précédentes est voisine de 2 o/o.

Le mouvement propre, 64/m. sous plomb, s'est révélé gênant pour la mesure de certaines activités faibles. Nous entourons alors le compteur d'*une gaine de 26 compteurs en parallèle* (fig. 23) dont les impulsions sont envoyées sur un amplificateur à coïncidences en

même temps que celles du compteur 4π. On observe, en mouvement propre, 31 coïncidences par minute, le mouvement propre étant réduit à 33/m., ce qui représente un gain appréciable.

L'utilisation de la gaine introduit une correction du fait des coïncidences $\beta - \gamma$ dues à la source étudiée, entre le compteur 4π et elle. Dans le cas du ^{56}Mn elle est égale à $0{,}60 \pm 0{,}05 . 10^{-2}$ et n'introduit pas d'erreur supplémentaire.

On a pu noter à cette occasion que l'activité γ de la gaine due à la source de Mn et le nombre de coïncidences de même origine étaient sensiblement égaux, ce qui est une vérification du fait que la mesure absolue d'activité par coïncidences et par 4π conduit au même résultat. Nous y reviendrons plus loin.

Il est intéressant de noter que le mouvement propre de la gaine double lorsqu'elle entoure la cloche. Cet accroissement est dû aux rayons β et γ du potassium du verre. Ces derniers contribuent certainement aussi au mouvement propre du compteur 4π.

X. — Applications diverses du compteur 4π. — *Filiations.* — Il peut arriver que l'activité à étudier soit en filiation avec une autre.

Pour un temps mort τ égal à 10^{-3} s., on n'enregistrera qu'une impulsion par filiation si la deuxième période est inférieure à 10^{-4} s. ; on en comptera deux si elle est supérieure à 0,1 s.

Si l'on a affaire à une période intermédiaire, il sera toujours possible, par un choix convenable de τ, d'être certainement dans l'un des deux cas précédents.

Par la variation du taux de comptage en fonction de τ, MM. Suzor et Charpak, du Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, espèrent mettre en évidence et mesurer des états isomères de périodes comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} s. Leur source est placée dans un compteur 4π.

Périodes longues. — En dehors de l'application évidente du compteur 4π à la mesure de la constante radioactive d'activités ayant des périodes $\gg 10^6$ ans, sa parfaite reproductibilité permet aussi de l'utiliser à la détermination de périodes de l'ordre de l'année ou de quelques dizaines d'années, par mesure directe de la décroissance de l'activité. La source peut être mise, par exemple, une fois par an dans le compteur sans qu'aucun étalon soit nécessaire.

XI. — Variantes du compteur 4π. — Les résultats encourageants enregistrés avec notre compteur 4π ont incité M. Ballini du Service de Physique Nucléaire du C. E. A. à construire un compteur 4π de forme cylindrique, la source étant placée dans un plan diamétral. Comme dans notre cas, le compteur est sous une cloche de verre (fig. 24).

Utilisant notre matériel et notre source étalon, il obtenait le plateau reporté sur la figure 25.

Le palier obtenu avec notre compteur, le même temps mort et la même source (courbe en pointillé) montre que les deux compteurs sont absolument équivalents du point de vue des mesures absolues.

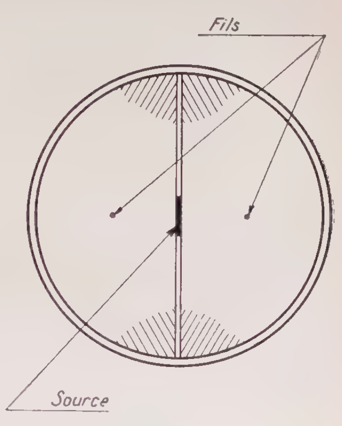


Fig. 24.

M. Ballini avait construit son compteur dans l'intention d'étudier les coïncidences différées dues à des particules quittant les deux faces d'une source. Mais l'appareil se révéla inopérant pour ce genre d'expérience. Une étude précise à l'aide d'un sélecteur de coïncidences différées [1] a en effet montré qu'entre la traversée du compteur par un électron et l'impulsion correspondante, il s'écoule souvent plusieurs microsecondes. Ces retards sont sans doute dus au faible champ qui règne dans les régions hachurées (fig. 24).

A la même époque, Haxel et Houttermans [2] (25) faisaient mention d'un compteur 4π du type précédent et sur lequel très peu de détails étaient donnés. Ces auteurs ont utilisé leur compteur pour des mesures de coïncidences instantanées ; le pouvoir de résolution ($5 \cdot 10^{-5}$ s.) utilisé éliminait la difficulté précédente.

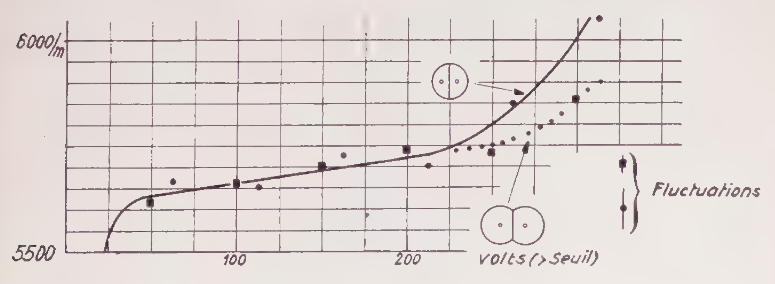


Fig. 25.

Récemment, MM. Suzor et Charpak du Laboratoire de Chimie

(1) H. R. Ballini (à paraître).

(2) Nous remercions M. Putmann qui nous a indiqué l'existence de cet article.

Nucléaire du Collège de France ont construit un compteur 4π pour des mesures dans lesquelles les retards précédents ne sont pas gênants. Ils ont adopté le modèle de M. Ballini et obtiennent des résultats très satisfaisants (¹).

Il faut aussi faire mention d'un compteur 4π de forme très voisine du nôtre décrit récemment (19).

Il n'est utilisé que pour des mesures absolues d'intensité de sources de rayons α et fonctionne en chambre d'ionisation.

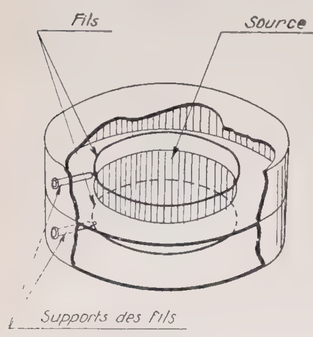


Fig. 26.

Signalons ensuite un compteur 4π rempli à la pression atmosphérique et fonctionnant en compteur proportionnel pour la mesure de sources β (1) (4) (26). On arrive ainsi à des plateaux dépassant 300 V. et pouvant atteindre 1 500 V. de long, présentant une pente de 0,5 à 1 o/o pour 100 V. ce qui rend les mesures absolues aléatoires. Mais aucun détail n'est donné et aucune publication détaillée sur ce travail n'a vu encore le jour.

Enfin un compteur 4π, de conception rès différente (fig. 26), a été décrit et utilisé pour la mesure absolue du ^{40}K (27). Du début à la fin du plateau (125 V.) mesuré avec un préamplificateur à temps mort, le taux de comptage varie de 4 o/o ; cette variation n'est pas interprétée par les auteurs.

La forme du champ dans la partie centrale et le parcours relativement faible des électrons dans le compteur font que son efficacité n'est pas uniforme et que le compteur n'est pas 4π mais environ $0{,}97 \times 4\pi$.

CHAPITRE IV

COMPARAISONS COINCIDENCES — 4π

Nous avons entrepris de comparer les résultats de mesures absolues effectuées à l'aide du compteur 4π et de la méthode des coïncidences.

Nous avons pour cela choisi deux activités se prêtant bien à la mesure par coïncidences : ^{24}Na et ^{56}Mn dont les spectres sont très

(¹) Leur dispositif est conçu de telle sorte qu'entre l'introduction de la source dans le compteur et le début des mesures, il ne s'écoule que deux minutes environ.

bien connus (9) (fig. 27) ; la deuxième nous intéressait particulièrement pour la suite de ce travail.

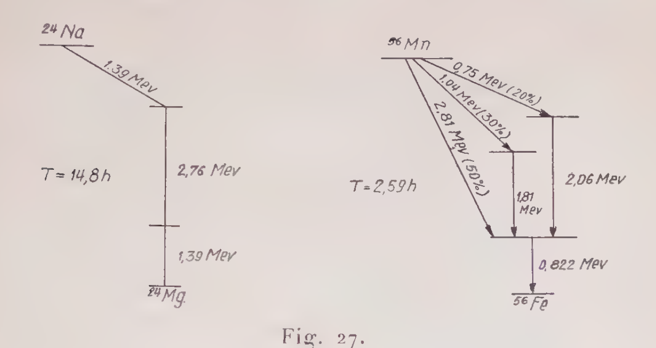


Fig. 27.

I. — ETUDE CRITIQUE DE LA FORMULE $N = (A_\beta A_\gamma / A_{\beta\gamma})$. — Nous avons vu au chapitre premier que cette formule est applicable sans aucune précaution à la première de ces activités et, à condition d'éliminer réflexion, absorption, etc., à la seconde. De plus il ne doit pas y avoir de corrélation angulaire β-γ.

Cette formule s'appliquant, *trois causes d'erreur subsistent : l'existence de coups multiples, l'efficacité γ du compteur β et les pertes de coïncidences.*

La première est éliminée par l'utilisation d'un temps mort imposé et la troisième, nous le verrons plus loin, par le choix convenable du pouvoir de résolution de l'amplificateur à coïncidences.

Quant à l'efficacité γ du compteur β elle est suffisamment faible ($\sim$ 1 0/0) pour pouvoir être simplement calculée sans que cela introduise une erreur importante.

On peut remarquer qu'*il est inutile de faire les corrections de pertes dues au temps mort,* celles-ci intervenant de la même façon dans les deux termes de la fraction $A_\beta A_\gamma / A_{\beta\gamma}$ [1].

Enfin le choix du temps de résolution, dont une limite inférieure est imposée par l'étude des retards (cf. paragraphe III), et celui de l'activité initiale sont liés.

En effet pour un spectre du type ^{24}Na on a :

$$A_\beta = \overline{p}_\beta N \qquad A_\gamma = p_\gamma N \qquad \text{et} \qquad A_{\beta\gamma} = \overline{p}_\beta p_\gamma N$$

et :

$$A_f = 2 A_\beta A_\gamma \tau = 2 \overline{p}_\beta p_\gamma N^2 \tau$$

[1] Sous réserve d'indépendance des pertes β et γ, ce qui est réalisé en pratique parce que p_γ est petit.

A_f représentant les coïncidences fortuites et $\overline{p_\beta}$ l'efficacité moyenne du compteur β.

On a donc :

$$\boxed{\frac{A_f}{A_{\beta\gamma}} = 2N\tau}.$$

Ce rapport décroît avec la même période que l'activité mesurée et a sa valeur maximum au début de la mesure.

Pour ne pas introduire une grande erreur il est bon de se limiter à $A_f/A_{\beta\gamma} \leqslant 4.10^{-2}$ au début de la mesure, c'est-à-dire qu'il faut $N(o)\tau \leqslant 2.10^{-2}$. Par ailleurs, l'étude des retards nous imposant $\tau \geqslant 3.10^{-6}$ s., la condition devient :

$$N(o) \leqslant \frac{2.10^{-2}}{3.10^{-6}} \# 6\,500/s.$$

Cette limite une fois fixée nous impose à son tour l'angle solide β le plus grand possible qui n'introduise pas de pertes de comptage prohibitives.

Pour le compteur β utilisé dans nos mesures de coïncidences, le temps mort imposé est voisin de 6.10^{-4} s. Un taux de comptage de 250/s. introduisant 15 o/o de perte, nous ne l'avons pas dépassé. L'angle solide β adopté est ainsi égal à 250/6 500 # 3 o/o de 4π.

Quant à A_γ, on le rend maximum en prenant le plus grand angle solide possible et un radiateur de Z élevé, par exemple du platine. Dans ces conditions on parvient à une valeur de A_γ de l'ordre de 50/s. pour N(o) = 6 500/s.

Nous n'avons pas parlé de l'erreur introduite par le mouvement propre du fait qu'il est affecté par les pertes. Elle a toujours été négligeable dans nos expériences.

II. — Dispositif expérimental. — Pour réduire au minimum l'absorption des rayons β, nous avons placé l'ensemble des compteurs et de la source sous cloche.

En fait nous avons utilisé la platine et la cloche servant au compteur 4π. Nous y avons laissé l'une des moitiés du compteur 4π, utilisée comme compteur γ.

Afin de réduire les réflexions des rayons β, la source était posée sur une plaque de 25 × 25 × 3 mm³ en plexiglass. Cette dernière était fixée contre une feuille de 25 × 25 × 0,5 mm³ en platine, jouant à la fois le rôle de radiateur pour les rayons γ et de cathode pour le compteur (fig. 28*a*).

Le compteur β était un compteur à fenêtre latérale de 1 × 3 cm² posé sur un trépied en plexiglass et placé à une distance de la source

telle que l'angle solide sous lequel la source voyait la fenêtre était voisin de 3 o/o de 4π, valeur déterminée précédemment (fig. 28*b*).

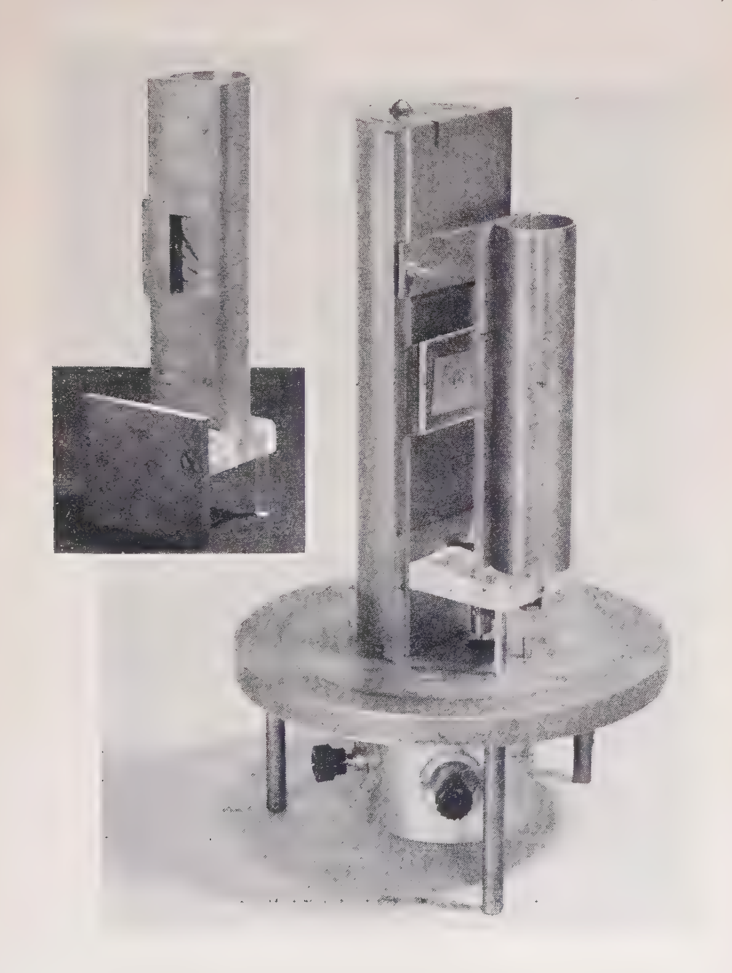


Fig. 28 (*a* et *b*).

Le deuxième passage verre-kovar de la platine permettait d'alimenter ce compteur.

Ce compteur n'a jamais fonctionné correctement sans fenêtre; mais une feuille d'aluminium de 0,5 mg./cm^2 donnait un fonctionnement correct (palier de 125 V., pente de 3 o/o avec un préamplificateur à temps mort de $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ s., correction de comptage vrai 1,3 o/o).

Avec la pression utilisée dans la cloche, les β avaient à traverser au total 1,04 mg./cm² de matière (gaz + fenêtre).

Les sources utilisées avaient une masse superficielle de 1 mg./cm² au plus. La correction d'absorption des bêta, correspondant à un parcours dans la matière inférieur à 1,5 mg./cm², était donc très faible et n'introduisait pratiquement pas d'erreur. Par contre, la réflexion sur le support (plexiglass) de la source (5), sans inconvénient pour les mesures du ^{24}Na, a pu perturber un peu celle du ^{56}Mn.

Avant d'indiquer nos résultats il nous faut donner les raisons qui nous ont fait adopter un temps de résolution de $3,07 . 10^{-6}$ s.

III. — RETARDS DANS LES COMPTEURS. CHOIX DU TEMPS DE RÉSOLUTION. — Au cours d'une étude antérieure (29) nous avons montré que l'utilisation d'un temps de résolution très faible pouvait fausser considérablement les mesures faites en coïncidences.

Rappelons simplement que si le temps s'écoulant entre la traversée de l'un des compteurs par une particule ionisante et le moment où l'impulsion est reçue par l'amplificateur (1) est supérieur au temps de résolution, l'impulsion de coïncidence sera perdue.

Une étude de notre dispositif effectuée selon la méthode indiquée dans le travail cité nous a montré que pour les tensions choisies pour chacun des deux compteurs moins de 0,5 o/o des coïncidences était perdu en adoptant $3,07 . 10^{-6}$ s. comme temps de résolution.

Il est bon d'insister de nouveau sur les erreurs que peut entraîner la méconnaissance des pertes de coïncidences, non seulement dans les mesures absolues d'activité mais aussi dans les études quantitatives des spectres β ou encore dans les mesures d'efficacité des compteurs γ.

IV. — RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE COMPARAISON COÏNCIDENCES — 4π. — 1° ^{56}*Mn :* la source est un dépôt électrolytique de 2 × 2 cm² de $Mn + MnO_2$ de 1 mg./cm², sur aluminium de 5 mg./cm². Une irradiation à la pile de Châtillon a donné une activité initiale voisine de 7 000/s.

a) *La mesure en coïncidences* a duré 5 heures. Sur la figure 29 sont reportés les résultats de mesures de 14 minutes toutes les 15 minutes. Bien qu'il soit inutile d'effectuer les corrections de pertes nous avons, pour A_β, A_γ et $A_{\beta\gamma}$ indiqué la décroissance vraie. On voit qu'aucune perte ne se manifeste dans le rapport $N = A_\beta A_\gamma / A_{\beta\gamma}$

(1) Ce temps est en général appelé temps de latence. Il est surtout dû à la période pendant laquelle les électrons se dirigeant vers le fil sont dans une région où le champ est faible ; ce temps dépend de la tension appliquée au compteur et de la région du compteur traversée par la particule ionisante (28) (30).

calculé à partir des valeurs expérimentales des trois quantités précédentes, la troisième étant seulement corrigée des coïncidences for-

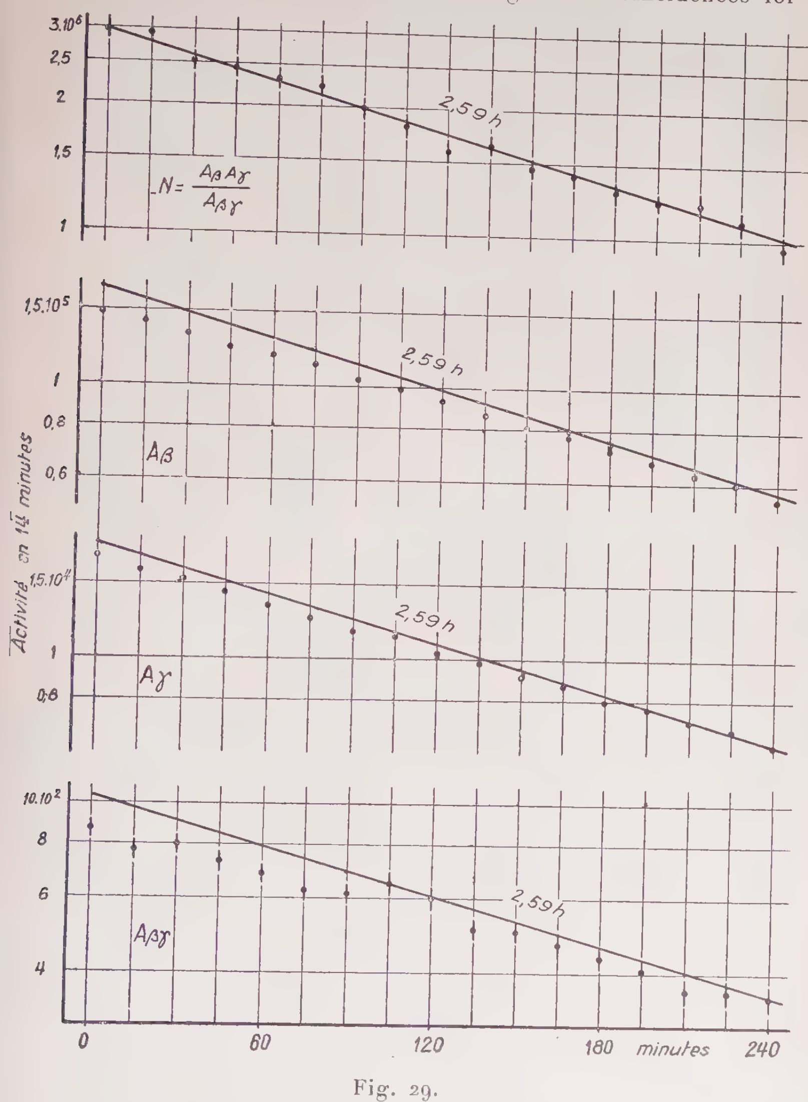


Fig. 29.

tuites. Nous déterminons ainsi, après les corrections d'usage (efficacité γ du compteur β, self-absorption, etc.) la valeur $N_{\text{coïnc.}}$ de l'activité vraie du manganèse à la fin de la mesure en coïncidences.

b) Nous démontons ensuite le dispositif et remontons *le compteur 4π avec la même source.* Nous attendons quelques heures que l'activité ait suffisamment décru puis nous effectuons les mesures avec la même périodicité pendant une dizaine d'heures. En fait, nous avons dû continuer les mesures pendant plusieurs jours pour suivre une activité parasite de 14,8 h. due au ^{24}Na formé par la réaction (n, α) sur l'aluminium support du manganèse et produite par les neutrons rapides. Cette activité qui ne représente que 10^{-3} de l'activité totale au moment de la mesure en coïncidences, atteint 2 o/o au début de la mesure en 4π.

Cette activité déduite, nous effectuons les corrections de pertes dues au temps mort, de self-absorption, de comptage vrai.

La correction d'absorption et de self-absorption est tirée d'une courbe d'absorption faite en utilisant la même source, quelques jours plus tard. On l'irradie aux neutrons lents et la place dans son cadre. On effectue alors, après remplissage du compteur, une mesure de

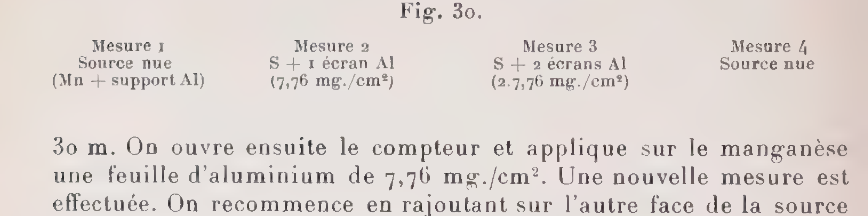


Fig. 30.

30 m. On ouvre ensuite le compteur et applique sur le manganèse une feuille d'aluminium de 7,76 mg./cm². Une nouvelle mesure est effectuée. On recommence en rajoutant sur l'autre face de la source 7,76 mg./cm² d'aluminium et l'on termine par une mesure avec la source de nouveau nue (fig. 30).

Après correction de la décroissance on obtient, en prenant la moyenne de la 1re et de la 4e mesure comme unité, les résultats reportés sur le tableau ci-après :

Masse superficielle de l'écran d'Al	Source	S + 7,76 mg./cm²	S + 15,52 mg./cm²
Activité	1,000	$0{,}969 \pm 0{,}015$	$0{,}942 \pm 0{,}015$

c'est-à-dire que 1 mg./cm² placé d'un côté de la source absorbe $0{,}37 \pm 0{,}10$ o/o de l'activité totale.

Connaissant la masse superficielle de l'aluminium (~ 5 mg./cm²) support du Mn et celle de ce dernier (~ 1 mg./cm²) on arrive à une

correction d'absorption de 2,2 o/o, l'erreur sur le résultat final n'excédant pas 0,6 o/o.

Nous pouvons alors déterminer l'activité vraie du manganèse au début de la mesure en 4π, et de là, remonter à $N_{4\pi}$, sa valeur à la fin de la mesure en coïncidences. Cette extrapolation (plus de trois périodes) introduit une erreur de 2 o/o due à l'incertitude sur la valeur de la période (31) (32).

On arrive finalement à :

$$\frac{N_{4\pi}}{N_{\text{coïnc.}}} = 0,98 \pm 0,04.$$

Il faut remarquer que l'erreur est en réalité un peu plus grande du fait que la source n'est pas très petite devant les dimensions du compteur, et de plus, qu'il y a une réflexion de quelques pour cent sur le plexiglass support de la source. Dans ces conditions la formule $N = A_\beta A_\gamma / A_{\beta\gamma}$ n'est plus rigoureuse.

Bien que nous ne puissions évaluer facilement ces corrections, il est certain qu'elles sont faibles, quelques pour cent au plus.

2° ^{24}*Na* : la source est une goutte de ClNa (préparée à partir de NaOH irradié à la pile) déposée sur une feuille d'aluminium (1 mg./cm^2) et recouverte, après évaporation, d'une feuille identique.

Les expériences sont conduites comme pour le ^{56}Mn et indiquent que :

$$\frac{N_{4\pi}}{N_{\text{coïnc.}}} = 1,01 \pm 0,03 \text{ (1)}.$$

Cette fois le résultat n'est entaché d'aucune erreur supplémentaire, le spectre de ^{24}Na permettant, comme nous l'avons vu, de ne faire intervenir aucune correction d'absorption, réflexion, etc., pour les mesures en coïncidences.

Ces mesures montrent clairement que la méthode des coïncidences ne peut conduire à des résultats précis que pour les activités dont le schéma est certainement du type ^{24}Na.

Si, pour toute autre radioactivité, une divergence apparaît lors d'une comparaison coïncidences-4π, son origine est à rechercher dans une complication inconnue du schéma ayant faussé la mesure en coïncidences.

Il y aurait le plus grand intérêt, pour l'étude des schémas, à construire un dispositif de coïncidences β-γ utilisant un compteur β du type 4π et permettant l'interposition d'écrans absorbants.

(1) La valeur 15,06 ± 0,04 h. (33) de la période de ^{24}Na publiée récemment a été adoptée.

CONCLUSIONS

De cette étude il ressort que le compteur 4π permet d'obtenir avec une précision de l'ordre de 2 0/0 l'activité absolue de toute source radioactive bêta, susceptible d'être mise sous forme de feuille mince et de période supérieure à quelques minutes.

Le matériel à utiliser est des plus modestes. Du point de vue mécanique la construction d'un compteur 4π ne présente aucune difficulté particulière. Du point de vue électronique il suffit d'une échelle, d'une haute tension pour laquelle une très grande stabilité n'est pas indispensable (vu la faible valeur de la pente du palier du compteur) et d'un préamplificateur à temps mort de réalisation aisée.

Les précautions à prendre sont réduites au minimum. Il suffit, de temps à autre, de contrôler, par la mesure précise de la pente du palier, que les conditions de fonctionnement n'ont pas évolué.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATIONS A LA MESURE DES DENSITÉS NEUTRONIQUES

Cette deuxième partie est consacrée aux applications de la *méthode du compteur 4π à des mesures neutroniques* (valeurs absolues de densités de neutrons, etc.).

Elle fait l'objet d'un rapport détaillé publié par ailleurs (1).

Nous nous bornerons ici à en faire une brève analyse.

Après un examen des méthodes générales de *mesures absolues de densités neutroniques*, nous précisons les conditions précises d'utilisation de la *méthode d'activation* adoptée dans ce travail ; nous indiquons ensuite les raisons qui nous ont fait adopter *le manganèse* comme élément détecteur.

A ce sujet nous décrivons quelques expériences relatives à l'étude de certaines propriétés de cet élément :

a) Recherche d'une *éventuelle capture* K *par* ^{56}Mn à l'aide d'un compteur proportionnel destiné à identifier les rayons X caractéristiques associés à ce processus (capture K/émission $\beta^- < 0,005$).

(1) Rapport du Commissariat à l'Energie Atomique (à paraître).

b) Mesure du *rapport des sections efficaces d'activation de l'or et du manganèse par neutrons thermiques.*

c) Mesure de l'importance de l'*effet de la capture résonante des neutrons par* ^{55}Mn (dans les milieux tels que l'eau ou le graphite).

Ces expériences nous ont permis de préciser *la valeur de la section efficace d'activation de* ^{55}Mn par des neutrons d'énergie 0,025 ev. (valeur adoptée : 13,2 barns).

Nous décrivons ensuite une technique de réalisation de *détecteurs très « minces »* dont l'emploi nous a permis d'éliminer les corrections habituelles dues à la perturbation de la densité neutronique à mesurer par l'introduction du détecteur.

Ces études nous ont permis de mesurer en *valeur absolue* une *densité neutronique étalon*, physiquement bien définie (*précision 3 o/o*).

Cette deuxième partie se termine par la description des mesures que l'établissement de cette densité nous a permis d'effectuer :

1. La mesure du *nombre de neutrons émis par seconde par une source de 620 mg* Ra-α-Be (nous avons pour cela utilisé un dispositif d'intégration automatique des densités neutroniques créées dans une grande cuve d'eau par la source précédente).

2. La mesure de *densités et de flux neutroniques* en diverses régions de *la pile à eau lourde et oxyde d'uranium de Châtillon (Commissariat à l'Energie Atomique)*; à cette occasion nous avons mis au point une méthode permettant la comparaison des formes des spectres énergétiques des neutrons épicadmiques en diverses régions de la pile).

3. *La comparaison des densités étalons de divers laboratoires étrangers* (en Grande-Bretagne, Suisse et Italie) *à la nôtre.*

CONCLUSIONS

I. — L'utilisation d'un compteur Geiger vu sous un *angle solide égal à 4π* de la source radioactive bêta (plus ou moins) permet d'en obtenir l'intensité absolue avec une *précision voisine de 2 o/o.*

La méthode est indépendante du spectre du radioélément mesuré.

Sa mise en œuvre ne demande qu'un matériel des plus modestes.

Le compteur 4π est très fidèle et ne nécessite pas l'emploi d'un étalon radioactif de référence. L'*incertitude* (sur la valeur de l'intensité absolue) *due à l'existence d'une pente non nulle du plateau du compteur 4π a été éliminée.*

Des expériences de contrôle ont montré que son utilisation et celle de la méthode des coïncidences conduisent aux mêmes résultats dans

les cas particuliers où cette dernière est applicable sans corrections importantes.

A ce sujet on a étudié les causes d'erreurs systématiques (dues à l'existence des temps de latence dans les compteurs) qui s'introduisent lors des mesures en coïncidences.

II. — L'utilisation du compteur 4π a permis la mesure de densités et d'intensités neutroniques par la méthode d'activation.

Le manganèse a été choisi comme élément activable, certaines de ses propriétés radioactives précisées et sa section efficace d'activation par neutrons thermiques déterminée à 3,5 o/o près.

Les *densités neutroniques* créées dans l'eau par une source Ra — α — Be *ont été mesurées en valeurs absolues, la précision étant de 3 o/o* (la section efficace du manganèse étant supposée connue sans erreur).

Un étalon de densité neutronique a été défini.

L'émission de la source précédente (621 mg. Ra + 3 g. Be) a été trouvée égale à $5{,}1 \cdot 10^6$ neutrons par seconde. On a utilisé pour cela un dispositif d'intégration automatique des densités neutroniques créées par la source immergée dans l'eau.

Quelques mesures de densités ont été effectuées dans la pile de Châtillon. A cette occasion une méthode permettant la comparaison en diverses régions de la forme du spectre énergétique des neutrons épicadmiques a été mise au point.

BIBLIOGRAPHIE

1. Conference on absolute bêta counting. Preliminary report n° 8, *Nuclear Science Series* (U. S. A.), 1950.
2. C. V. Cannon, G. H. Jenks. — *Rev. Sci. Instrum.*, 1950, **21**, 236.
   O. E. Myers. — *Nucleonics*, nov. 1949, 37.
3. L. H. Gray. — *Brit. J. Radiol.*, 1949, **22**, 677.
   On trouvera dans cet article la bibliographie des mesures par ionisation.
4. T. B. Novey. — *Rev. Sci. Instrum.*, 1950, **21**, 280.
5. B. P. Burtt. — *Nucleonics*, Aug. 1949, 28.
   J. L. Putman. — *Brit. J. Radiol.*, 1950, **23**, 46.
   L. R. Zumwalt. — Rapport U. S. A., MDDC, 1947, 1346.
6. E. Broda, W. E. Grummit, J. Gueron, L. Kowarski, G. Wilkinson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60** A, 460.
7. W. E. Grummit, J. Guerron, G. Wilkinson. — Rapport anglais, 1944. MC, 46.
   A. H. W. Aten. — *Nucleonics*, janv. 1950, 68.
8. J. V. Dunworth. — *Rev. Sci. Instrum.*, 1940, **11**, 167.
   J. Rotblat. — Rapport anglais, BR 227, 1943.

M. L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 974.
G. A. Renard. — *Thèse Paris*, 1949.
A. C. G. Mitchell. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 296.
9. A. C. G. Mitchell. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 36.
10. J. Ailloud. — Rapport C. E. A., n° 1, 1948.
A. Charbonnel. — Rapport C. E. A., n° 6, 1949.
J. Labeyrie. — *Onde Electrique*, 1950, **227**, 157.
R. Caillat, C. Lallemand, G. Valladas. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 74.
11. J. L. Putman. — *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1948, A **61**, 312.
12. H. den Hartog. — *Nucleonics*, sept. 1949, 33.
13. H. Friedman. — *Proc. I. R. E.*, 1949, **37**, 791.
14. L. Costrell. — *J. Res. Nat. Bur. Stand. Wash.*, 1949, **42**, 241.
15. M. Chaudhri, A. G. Fenton. — *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1948, **60**, 183.
A. G. Fenton, E. W. Fuller. — *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 1949, **62**, 32.
16. D. H. Wilkinson. — *Ionization chambers and counters* (Camb. Univ. Press), 1950.
17. E. H. Cooke-Yarborough, C. D. Florida, C. N. Davey. — *J. Sci. Instrum.*, 1949, **26**, 124.
18. R. Cohen. — *C. R.*, 1949, **229**, 356.
19. B. Rossi, H. H. Staub. — Ionization chambers and counters : experimental techniques. *National Nuclear Energy Series*. Division V, 1949, **2** (Mc Graw-Hill, ed.).
20. D. H. Wilkinson. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1417.
21. A. Ruark, F. E. Brammer. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 322.
22. D. E. Hull, H. Seelig. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 553.
23. E. Borel, R. Deltheil. — *Probabilités, Erreurs* (A. Colin, éd.).
24. A. Ruark, L. Devol. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 355.
25. O. Haxel, F. G. Houtermans. — *Zeits. f. Phys.*, 1948, **124**, 705.
26. C. J. Borkowski. — *Elect. Engin.*, 1950, **69**, 1, 70.
27. G. A. Sawyer, M. L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 490.
28. B. Rossi, N. Neresson. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 417.
P. T. Bitencourt, M. Goldhaber. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 780.
H. den Hartog, F. A. Muller, C. S. W. van Rooden. — *Physica*, 1949, **15**, 581.
29. R. Cohen. — *J. Phys. Rad.*, 1948, **9**, 256.
30. C. W. Sherwin. — *Rev. Sci. Instrum.*, 1948, **19**, 111.
31. J. J. Livingood, G. T. Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 391.
32. G. R. Bishop, R. Wilson, H. Halban. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 417.
33. J. H. Sreb. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 469.

SUR LA VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DU QUARTZ EN HF ENTRE 20° ET 700° C. TRANSFORMATION $\alpha\beta$. MACLAGE THERMIQUE ET DÉMACLAGE MÉCANIQUE

Par JEAN-PIERRE PÉREZ
Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — I) Etude de la variation de la constante diélectrique du quartz en HF (1 060 kc./sec.) en fonction de la température entre la température ordinaire et 700° C. C'est une mesure de capacité HF par doubles battements utilisant des condensateurs variables étalons de construction mécanique soignée. L'observation des battements se fait par un procédé visuel.

Lames parallèles à l'axe. — La capacité croît constamment avec la température, sauf un accident qui marque le point de transformation $\alpha\beta$. Cet accident est généralement une discontinuité franche et exceptionnellement un palier continu à tangente horizontale.

Lames perpendiculaires à l'axe. — Pour ces lames la capacité n'a pu être étudiée avec ce montage que jusque vers 300° C. Au delà la perturbation qu'apporte la conductibilité électrique du quartz devient très grande.

Je précise à quelles conditions la mesure de la capacité est effective, en indiquant l'ordre de grandeur des corrections. La correction la plus importante est celle qu'introduit la conductibilité du quartz, non pas tant sur la fréquence de l'oscillateur, mais sur ses conditions de fonctionnement.

En ce qui concerne la discontinuité $\alpha\beta$, j'obtiens l'amplitude de la variation de la constante diélectrique : dans le sens α vers β l'abaissement relatif (0,0049) est en grandeur et en signe comparable à la variation relative du carré n^2 de l'indice de réfraction optique. D'autre part la réfraction moléculaire étant sensiblement la même dans l'état α et dans l'état β, la variation observée à l'intérieur de chacun de ces deux domaines est attribuée à une variation de structure à grande échelle, c'est-à-dire où les

porteurs de moments électriques conservent leur individualité moléculaire.

Le cas de continuité suggère l'existence d'une vitesse de transformation finie.

II) Recherches complémentaires sur la transformation $\alpha\beta$ et sur le démaclage mécanique en dessous du point de transformation $\alpha\beta$:

Maclage par traitement $\alpha\beta\alpha$. — La forme des limites de macles est décrite dans le cas d'une lame primitivement homogène et dans le cas plus complexe d'une lame présentant, en plus, des macles optiques : la forme de ces limites est attribuée à des tensions mécaniques du genre tensions superficielles de surfaces de contact.

Démaclage. — Divers cas de démaclage total, partiel ou nul sont indiqués. La température du point de transformation n'est jamais atteinte. Je montre que le démaclage est une opération quasi instantanée. Je fais l'hypothèse qu'il y a, dans ce cas aussi, déplacement d'une surface de contact de macle.

INTRODUCTION

Dans l'examen d'une substance à l'état solide, on peut se proposer d'atteindre une propriété spécifique, telle que la constante diélectrique. Mais il est inévitable que d'autres caractères du solide viennent diriger cette étude. Ainsi apparaît la nécessité d'opérer sur une forme dont la surface extérieure est constituée de plans (en relation avec les directions cristallographiques); et aussi la constance de l'observation suivante, qui est comme la définition de l'état solide : un événement local temporaire peut avoir un retentissement lointain permanent. Ces caractères morphologiques sont autant de conditions tantôt favorables, tantôt défavorables pour l'expérimentateur.

Parmi les matériaux à étudier, le quartz est l'un de ceux qui *a priori* réunissent le plus de circonstances avantageuses : cristal naturel en beaux échantillons ; connaissances étendues sur la structure, les propriétés optiques ; caractère réfractaire (nous englobons dans notre étude deux espèces cristallines : quartz ordinaire α ou low quartz et quartz β ou high quartz, transformables réversiblement l'une dans l'autre) ; large domaine de température où la conductibilité électrique reste assez faible pour que la mesure de la composante réactive du courant puisse être entreprise seule, c'est le sujet de ce travail ; propriétés piézoélectriques.

Le travail comprend deux parties : I) Etude des variations de la constante diélectrique du quartz en HF (10^6 c./sec.) en fonction de la température entre 20° et 700° C; II) Recherches complémentaires sur la transformation $\alpha\beta$ et l'inversion A_6 (forme des macles, conditions du démaclage).

Ce travail a été exécuté au Laboratoire d'Enseignement de Physique à la Sorbonne. Je remercie M. le Professeur E. Darmois qui m'y a accueilli. Il m'a initié à la recherche et aidé de ses conseils. Je remercie M. le Professeur Cotton et M. le Professeur Wyart, qui se sont intéressés à mon travail. Je remercie les personnes qui m'ont procuré généreusement des échantillons de quartz : M. Warenghem, ingénieur à la S. F. R., mes amis le Professeur J.-P. Mathieu et A. Aubert, directeur des Travaux Publics à Tamatave. Je remercie tout spécialement M. Andrieux, chef de division au C. N. E. T., qui a, de plus, fait tailler un grand nombre de lames, et avec qui j'ai eu des discussions très profitables. Une partie de ce travail n'aurait pas été possible sans le concours des moyens que j'ai trouvés dans son service. Je remercie enfin le personnel du Laboratoire et tous ceux qui m'ont aidé.

PREMIÈRE PARTIE

EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE

Historique. — Les premières mesures concernant l'effet de température sur la constante diélectrique du quartz sont celles de J. Curie (1888 et 1889) (9) (10). Les auteurs postérieurs les ont confirmées en les étendant. Il utilisait la méthode électrostatique ; d'une part il a observé la constante diélectrique au voisinage de la température ordinaire, avant et après une cuisson. Il a d'autre part (1902) (11) suivi la variation de la constante diélectrique entre 0° C et — 190° C.

Gagnebin (1924) (18), opérant par une méthode de haute fréquence (21 kc./sec.) atteint 700° C et donc englobe le point de transformation $\alpha\beta$. L'anisotropie, peu marquée ou indécise à la température ordinaire, s'accentue quand la température s'élève : la constante diélectrique mesurée suivant l'axe augmente plus rapidement que dans les directions perpendiculaires. L'effet de conductibilité, comme l'a remarqué Nakamura, altère ses résultats.

Nakamura (1933) (38), par une mesure de haute fréquence en résonance de tension (1 500 kc./sec.) donne l'évolution avec la température et marque nettement l'apparition du point de transformation.

Enfin une thèse de Rahimi (1937) (43), effectuée dans ce laboratoire, en haute fréquence (600 kc./sec.) par battements, donne également l'effet de température, marque le point $\alpha\beta$ et en outre un changement d'allure vers 300° C.

Le présent travail (1 060 kc./sec.) reprend les mesures de Rahimi avec un montage analogue mais plus sensible. Il éclairera le mode d'apparition du point de transformation qui se manifeste différemment chez Nakamura et chez Rahimi.

Parmi les travaux où apparaît le souci de comparaison avec les données relatives à l'indice de réfraction, je signale seulement : Schmidt (1902) (51) en très haute fréquence ($\lambda = 75$ m.) à la température ordinaire ; Jatkar et Jyengar (1949) (25) qui ne font état que des résultats de Gagnebin.

Principe de la méthode. — Je me propose d'étudier l'effet de la température sur la constante diélectrique du quartz cristallin. Un échantillon déterminé constitue le diélectrique d'un condensateur dont on suit les variations de capacité au cours d'un certain traitement thermique. Ce condensateur fait partie du circuit oscillant d'un oscillateur dont la fréquence est maintenue constante grâce au jeu d'un condensateur variable étalonné, lui aussi inséré en parallèle sur le circuit oscillant, de telle sorte que les variations inconnues du premier soient compensées exactement par les variations connues du second.

Comme le traitement thermique s'étend sur plusieurs jours, un état de référence est indispensable : la manœuvre d'une jonction métallique rapide, fidèle, courte, permet de brancher ou débrancher le condensateur en expérience.

Le repérage de la fréquence de l'oscillateur se fait par la méthode classique des doubles battements (2). L'oscillateur fixe HF est piloté par quartz ($1{,}06 \cdot 10^6$ par sec. ± 3), l'oscillateur fixe BF est piloté par diapason (772 c./sec. $\pm 0{,}15$). La précision relative est celle du quartz ($3 \cdot 10^{-6}$).

Corrections dues à la conductibilité du quartz. — Avant de passer à la description de l'appareillage où sont données composition et dimensions, il faut soulever une question de principe : dans quelle mesure le condensateur à lame de quartz constitue-t-il une capacité ? Calculons la valeur vraisemblable de l'angle de perte δ, grandeur spécifique indépendante des dimensions géométriques du condensateur, s'il est fermé. On trouve (38) (43) :

$$\text{à } 20^\circ \ \operatorname{cotg} \delta = \frac{2\sigma}{\varepsilon f} = 5 \cdot 10^{-9} \ ; \qquad \text{à } 700^\circ \ \operatorname{cotg} \delta = 3{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Les valeurs adoptées concernent les lames parallèles a l'axe ; les pertes restent donc négligeables. Il n'en est plus de même pour les lames perpendiculaires à l'axe, dont la conductibilité est environ cent fois plus grande : l'erreur à haute température peut dépasser 25 o/o.

Appareillage. — L'ensemble de l'appareillage (fig. 1) comprend :

L'oscillateur de mesure M (fréquence f) dont font partie :

le condensateur à lame de quartz x,

les condensateurs étalons : Γ, γ.

L'oscillateur fixe à quartz M_0 (fréquence f_0).

Le récepteur R qui sert de mélangeur pour f et f_0, et détecte les battements de premier degré ($F = | f - f_0 |$).

Le diapason D (fréquence F_D) et l'ampli BF qui sert à la fois à

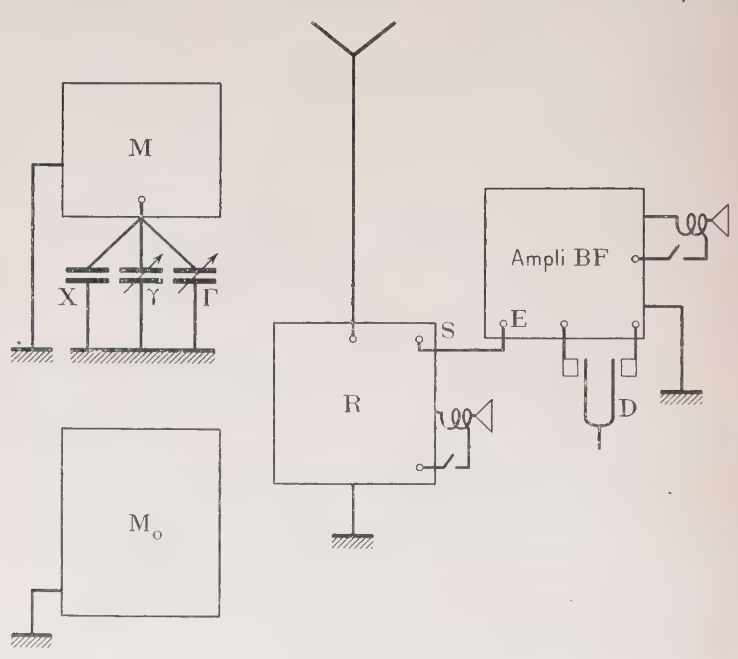


Fig. 1.

l'entretien du diapason et à la composition des battements de deuxième degré ($| F_D - F |$).

Voici quelques détails de construction.

Condensateur a lame de quartz (x de la figure 1). — Ce condensateur est un condensateur plan, puisqu'il s'agit d'un diélectrique anisotrope dont on se propose d'étudier la constante diélectrique suivant les directions principales.

Il faut de ce fait envisager deux sortes de corrections : la correction de bords, et la correction des fils de liaison (capacité et self réparties).

Correction de bords. — La correction, de l'ordre de 15 o/o, est

déterminée par la formule de Kirchhoff (59) ou par la méthode de Keller-Lehmann (29), qui supposent, il est vrai, le diélectrique isotrope.

On réalise en fait deux condensateurs en parallèle en posant l'une sur l'autre deux lames de quartz analogues, les faces en regard encadrant l'électrode centrale (électrode isolée), les faces opposées étant à la masse. Cette disposition a pour raison d'être : 1° d'assurer l'isolement de l'électrode centrale par le quartz lui-même, sans support supplémentaire qui introduirait une conduction parasite ; 2° de fermer le condensateur.

Accessoirement on a ainsi l'avantage de multiplier par 2 la capacité, donc la sensibilité du montage.

Correction de liaison. — La connexion, entre le condensateur x et l'oscillateur, comprend une partie extérieure au four (la liaison mobile qui est décrite plus loin) et une partie intérieure au four (des fils de Pt de 0,50 mm. de diamètre, rectilignes d'une longueur de 30 cm.).

Effet de capacité. — Une certaine capacité parasite s'ajoute à la capacité à mesurer. J'ai cherché à la réduire autant que possible quant aux dimensions géométriques, et surtout à la rendre invariable. Il n'est pas possible de la calculer, mais elle s'incorpore dans l'effet global sur la mesure duquel j'indique mes données en fin de ce paragraphe.

Effet de self. — La self au contraire donne lieu à un terme soustractif, comme on s'en rend compte par un calcul simple (4).

J'ai déterminé la grandeur de l'effet global des corrections de capacité et de self en effectuant la mesure de capacités connues insérées à la place du condensateur à quartz, les liaisons restant les mêmes. Tout se passe comme si les capacités mesurées étaient entachées d'une erreur en plus, égale en moyenne à 0,4 cm.

Liaison mobile. — Les conditions impératives, pour le dispositif de liaison mobile, sont la fidélité et la rapidité de manœuvre. Il est utile, de plus, que la capacité propre de cette liaison soit aussi faible que possible.

Cette liaison mobile est un interrupteur à couteau formé d'une lame de laiton. Ses dimensions sont 6 cm. de long, 1 cm. de large, 1 mm. d'épaisseur.

Oscillateur de mesure (fig. 2). — Le circuit oscillant est formé par la self L et la capacité constituée par la mise en série de C_2 avec l'ensemble : $C_1 + \gamma + \Gamma + x$.

C_2 : condensateur à air, fixe.
C_1 : condensateur à air, variable.
γ et Γ : condensateurs étalons variables.
x : condensateur formé par l'échantillon de quartz en expérience.

Les divers condensateurs C_1, γ, Γ, x sont montés en parallèle avec des connexions courtes pour les trois premiers, aussi courtes que possible pour x, afin de se rapprocher des conditions théoriques qui permettent d'affirmer la compensation des variations de l'un par celles de l'autre.

Condensateurs étalons. — Ils sont du type cylindrique, conformément aux recommandations de Bedeau (3). L'axe est vertical pour éviter les déformations par flexion. Les pièces coulissantes affrontent des surfaces acier cémenté contre laiton. La construction assure le

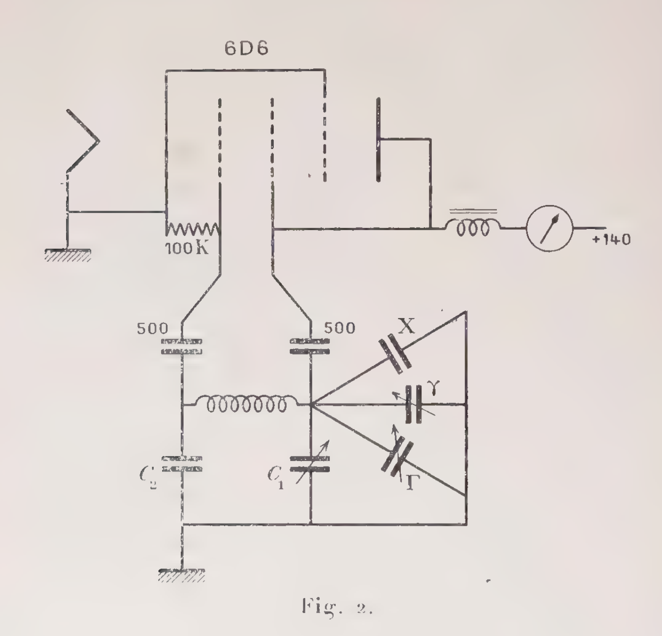


Fig. 2.

centrage. Les surfaces sont rectifiées. Trolitul et stabonite forment les isolants.

Condensateur γ (fig. 3). — La variation totale de capacité est d'environ 18 cm. La variation pour un déplacement de 1 cm. a été mesurée exactement par comparaison avec un condensateur étalonné, et trouvée de 7,23 cm. ues. Comme on lit le 1/200 mm., la sensibilité de mesure est de 7,2/1 000 cm. ues.

On a voulu utiliser une vis micrométrique de petite longueur (25 mm.) ce qui limite l'amplitude des variations de capacité. Aussi est-il nécessaire d'adjoindre à ce condensateur fin un condensateur donnant des variations discontinues de capacité. C'est ce que réalise l'emploi du condensateur Γ.

Condensateur Γ (fig. 4). — L'armature mobile B vient reposer soit directement sur une base dressée, soit sur des cales d'épaisseur, interposées sur cette base. On peut admettre que la fidélité est obtenue au micron près, soit $3{,}2.10^{-4}$ cm. ues. La hauteur totale prévue est de 10 cm. Mais c'est généralement une cale de 6 cm. qui est utilisée.

Oscillateur fixe piloté par quartz (fréquence 1 060 kc./sec.). — Il est construit selon le montage classique de Pierce-Miller (8).

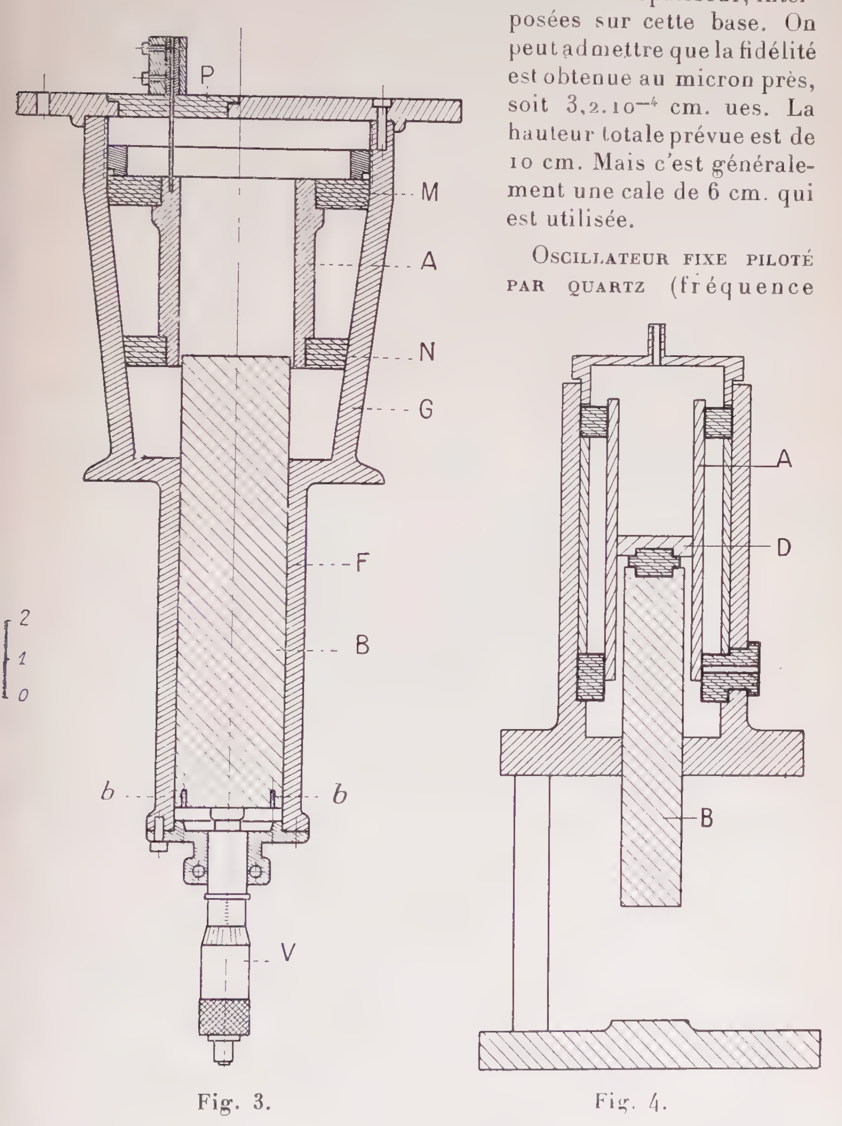


Fig. 3.

Fig. 4.

Diapason entretenu et dispositif détecteur de battements. — Le montage est analogue à celui qu'a employé Mme Mouradoff-Fouquet (36) (Fréquence du diapason $F_D = 772$).

Le battement BF est perçu à l'œil cathodique. Un interrupteur permet d'adjoindre la perception acoustique, dans les périodes de tâtonnement, pour écarter les battements parasites dus aux partiels du diapason.

Appareillage thermique. — *Four.* — C'est un four électrique cylindrique à enroulement en alliage réfractaire, à spires serrées.

Le condensateur de mesure est placé au centre et entouré d'un manchon en alliage réfractaire de 2 mm. d'épaisseur. Ce manchon et une extrémité de l'enroulement sont connectés à la masse.

Mesure de la température. — La température du condensateur est assurée par un couple BTE-CTE d'Imphy.

La vitesse de marche du four est d'environ 20° C à l'heure.

Matériaux utilisés. — Le quartz utilisé est originaire du Brésil ou de Madagascar. Ce sont des cristaux hyalins, sans défauts, tels que neiges ou inclusions. Quant à l'homogénéité cristallographique, elle a été exigée, car il est permis de supposer que simultanément on écarte les chances de présence de certaines impuretés chimiques : celles capables de troubler la genèse régulière du cristal. Donc sont absentes les macles « optiques » qui associent les quartz droit et gauche et qu'on dépiste en lumière polarisée. Les macles « électriques », qui sont reconnaissables après corrosion à l'acide fluorhydrique, sont absentes aussi dans les échantillons avant tout traitement (*), mais apparaissent nécessairement si le traitement comporte la traversée du point de transformation $\alpha\beta$.

Les lames ont deux dimensions importantes (20 à 30 mm.) par rapport à l'épaisseur (1 ou 2 mm.).

La coupe est orientée suivant l'une des trois directions principales, rectangulaires entre elles :

lame perpendiculaire à l'axe optique (lame Z ou a^1),

lame parallèle à l'axe optique et perpendiculaire à l'axe électrique (lame X ou d^1),

lame parallèle à l'axe optique et parallèle à l'axe électrique (lame Y ou e^2).

La précision d'orientation de la coupe est de l'ordre de 3 à 4′.

N'ayant pas en vue des mesures absolues, il n'a pas été jugé nécessaire de faire la mesure des grandes dimensions à mieux que le 1/100 mm. près, de l'épaisseur à mieux que 2 μ près.

(*) Autrement dit ces lames sont de la qualité requise pour l'emploi en piézoélectricité.

Le poli, la connaissance de la température représentent pour ces dimensions une précision du même ordre de grandeur.

Les grandes faces des lames sont métallisées. Deux métaux ont été utilisés : le platine, par enduit d'une préparation colloïdale de Pt dans une huile essentielle, puis cuisson lente jusqu'à 300° C environ ; et l'or par évaporation thermique. Le dépôt d'or convient moins bien à cause de sa fragilité.

Les armatures sont représentées par le seul dépôt métallique des faces de la lame, au contact duquel vient s'appuyer l'extrémité d'un fil de platine, disposition adoptée pour réduire les capacités parasites. Le tout est maintenu en place sous une pression réglable de l'extérieur, exercée par deux fines tiges de nickel.

Résultats. — Les résultats sont donnés sous forme de tableaux de mesures qui font correspondre à la température t exprimée en degrés centigrades la valeur de la variation de capacité du condensateur x à partir d'une origine arbitraire.

Cette variation ΔC est exprimée en variations de longueur, qui sont en 1/100 mm. le déplacement du condensateur γ. On a :

$$\Delta C_{\text{cm. ues}} = \Delta C_{\text{lecture}} \times \frac{7,23}{1\,000}.$$

Quant à l'origine adoptée pour compter les ΔC, elle dépend des conditions de l'expérience.

Pour pouvoir en tirer une conclusion sur la capacité elle-même et ensuite sur la constante diélectrique, je donne en tête de chaque tableau la valeur de la capacité du condensateur x à 20° C.

Les courbes sont la traduction graphique des tableaux. On a, toutes les fois que c'était nécessaire, distingué les points qui représentent les deux sens de marche de la température.

J'examine successivement les trois catégories de lames : X, Y puis Z. Les résultats généraux seront repris ensuite pour être discutés.

Lames X. — *Caractères généraux.* — Les différents échantillons présentent en commun le caractère de croissance de la capacité avec la température. La courbe est formée de deux portions séparées par l'accident du point de transformation, qui est une discontinuité. La première portion appartient au domaine α, la deuxième au domaine β. En dessous du point de transformation la pente est faible jusque vers 280° C, puis augmente. Juste avant le point de transformation la pente diminue ; au point de transformation il y a un abaissement brusque de la capacité, puis au-dessous, la courbe reprend l'allure croissante avec une pente qui est sensiblement plus accusée que dans la première portion.

Lames X

X N° 1 (fig. 5) $C_{20} = 20,2$

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
18	— 63	592	+ 18	257	— 57
70	— 60	592	+ 17	194	— 60
119	— 57	614	+ 19	151	— 65
121	— 59	639	+ 27	146	— 64
153	— 58	662	+ 34	114	— 65
249	— 56	710	+ 48	31	— 66
279	— 50	610	+ 18	20	— 71
301	— 49	587	+ 15		
351	— 40	579	+ 7		
392	— 30	504	+ 7		
416	— 19	494	+ 3		
422	— 21	431	— 18		
482	+ 6	394	— 27		
511	+ 7	377	— 34		
544	+ 21	322	— 50		
569	+ 13	283	— 53		

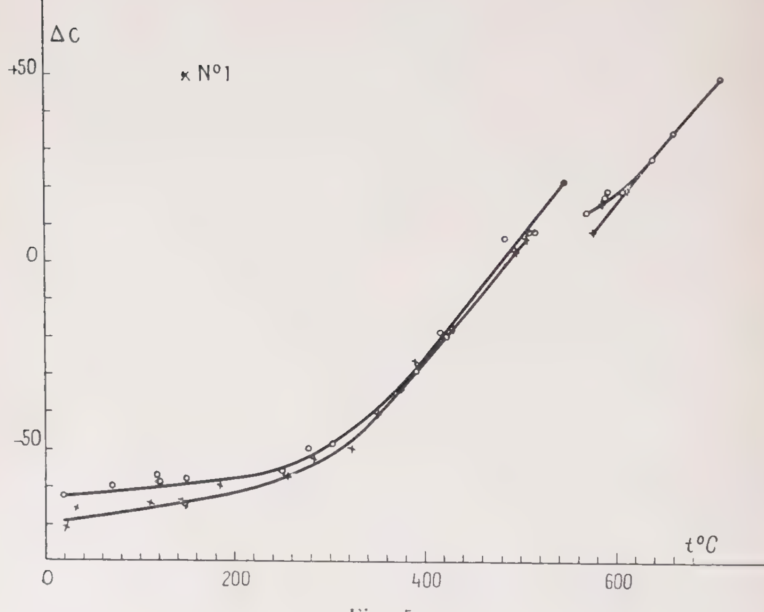


Fig. 5.

X N° 2 $C_{20} = 19{,}5$

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
19	— 65	590	+ 21	495	+ 3
120	— 60	610	+ 27	475	— 3
135	— 60	640	+ 29	455	— 8
240	— 57	660	+ 33	435	— 15
265	— 54	675	+ 37	430	— 18
285	— 51	695	+ 37	410	— 29
315	— 40	750	+ 39	405	— 26
340	— 39	710	+ 35	385	— 37
360	— 36	710	+ 36	365	— 42
375	— 30	685	+ 34	350	— 44
395	— 23	685	+ 36	325	— 48
400	— 18	640	+ 33	[illegible]	— 53
405	— 19	600	+ 21	285	— 50
445	— 4	600	+ 20	185	— 60
495	+ 13	590	+ 12	115	— 64
510	+ 18	565	+ 10	90	— 69
530	+ 19	555	+ 10	50	— 78
565	+ 20	530	+ 12	35	— 68
580	+ 19	510	+ 8		

X N° 3 $C_{20} = 20{,}2$

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
241	+ 4	732	+ 382	97	— 10	702	185
286	4	732	369	120	— 9	682	163
324	15	693	275	175	— 5	635	138
358	16	669	240	240	0	610	113
376	31	633	191	315	+ 16	588	101
410	40	633	178	350	15	573	94
421	43	633	186	370	21	533	80
471	51	574	135	400	33	458	50
474	49	551	108	400	34	435	48
490	55	519	87	415	37	360	20
494	53	519	80	460	54	305	0
516	74	481	64	480	60	270	— 5
516	70	450	48	500	67	173	— 11
525	75	420	45	513	74	23	— 14
563	76	396	29	575	79	54	— 9
612	97	368	23	588	84	258	— 2
636	110	335	10	623	96	345	+ 14
671	242	305	8	680	158	503	71
707	344	200	— 5	705	200	645	128
719	425	180	— 6	730	259		
768	517	63	— 10	765	317		

X N° 5 (fig. 6) $C_{20} = 19,60$

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
109	— 50	589	30	502	16	472	4
154	— 46	603	33	489	11	439	0
198	— 43	622	38	447	— 3	397	— 14
234	— 37	667	54	489	+ 8	365	— 22
308	— 29	756	83	514	14	315	— 32
363	— 21	700	62	517	17	274	— 39
391	— 15	650	50	527	20	232	— 46
412	— 10	626	41	530	22	184	— 52
435	— 5	594	34	542	23	23	— 64
460	0	777	25	549	23		
478	+ 9	570	24	557	21		
496	+ 11	557	22	561	23		
516	23	554	21	574	23		
531	25	547	20	584	25		
545	25	542	25	577	28		
577	25	532	23	568	26		
582	30	522	20	557	23		

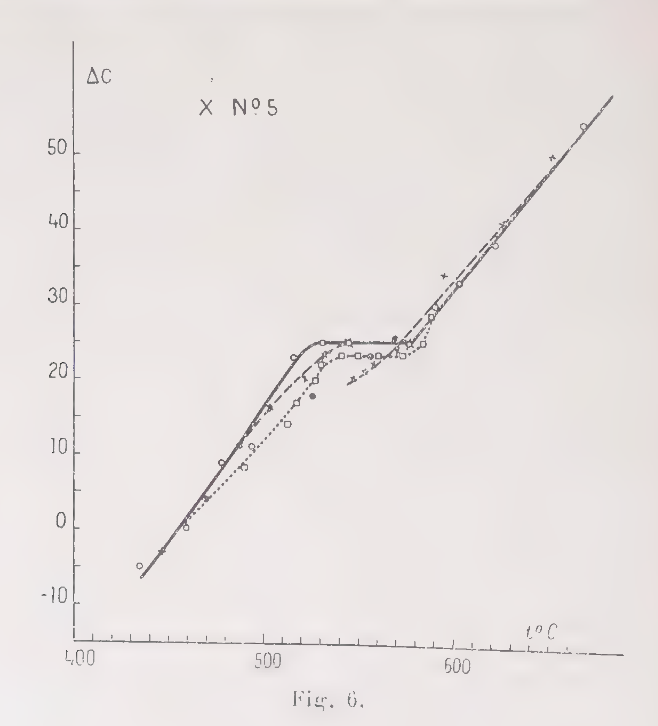


Fig. 6.

X N° 6 (fig. 7) $C_{20} = 25{,}20$

t	ΔC	*t*	ΔC	*t*	ΔC	*t*	ΔC
161	— 91	589	+ 4	554	— 13	554	— 8
220	— 81	601	5	547	— 5	551	+ 5
248	— 78	621	8	547	+ 3	549	11
307	— 71	657	9	544	8	548	6
339	— 58	669	11	539	5	545	8
356	— 50	691	14	535	5	545	6
416	— 28	719	15	524	— 1	521	0
437	— 24	693	13	458	— 22	494	— 10
460	— 13	669	12	547	+ 9	421	— 28
472	— 10	636	10	549	7	410	— 34
488	— 2	610	6	552	8	367	— 60
511	+ 5	599	4	568	— 4	325	— 71
519	10	581	— 1	570	— 2	294	— 80
539	+ 17	576	— 3	580	+ 1	260	— 92
551	20	621	+ 6	554	— 3	225	— 103
559	13	608	4	567	— 1		
563	0	601	4	572	— 1		
570	— 2	584	1	565	— 3		
575	0	574	— 4	559	— 10		

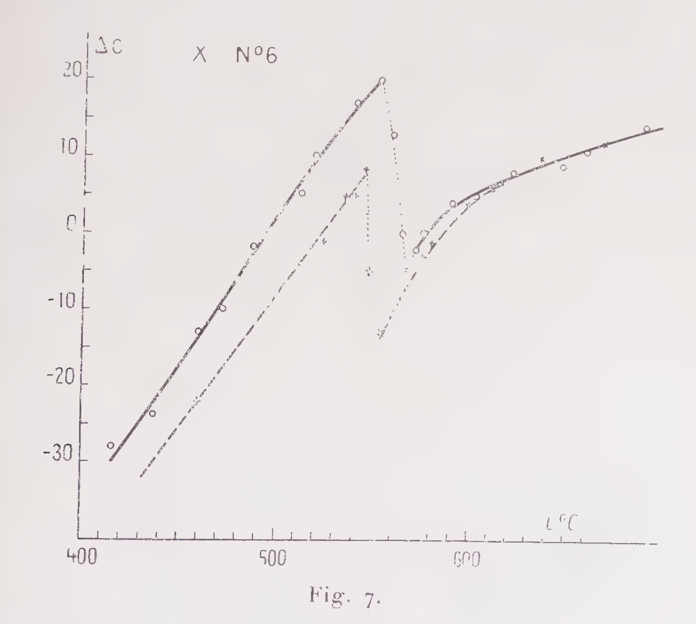


Fig. 7.

Si on cherche à préciser le caractère de la discontinuité, en observant une marche lente de la température, 1° C en 3 minutes environ, on s'aperçoit qu'il existe un domaine critique d'instabilité s'étendant sur 20° C. Précisons ce que j'entends par instabilité de mesure : une mesure suppose deux lectures sur le condensateur γ, dont on prend la différence. Afin d'écarter les chances d'erreur, une différence n'est enregistrée que si elle est obtenue deux fois de suite identiquement, c'est-à-dire non seulement de même valeur, mais avec les mêmes lectures. On observe qu'avec les précautions de stabilité du montage il est possible d'obtenir en effet de telles mesures dans le cas général. Il en est ainsi par exemple juste avant ce que j'appelle domaine critique de transformation, il en est ainsi de nouveau juste après. Mais ces deux régions de stabilité sont séparées par une région étroite, où non seulement une mesure au sens précédent n'est plus possible, mais même une lecture devient impossible, car on voit les battements à l'œil cathodique non seulement dériver, mais sauter sans cesse d'une façon incohérente. Sur les diagrammes la région critique est donc vide de points en général. Dans le sens des températures décroissantes, on observe un effet tout à fait analogue. La discontinuité, de même caractère, apparaît sensiblement à la même place dans l'échelle des températures. Le saut de capacité est ici une élévation. Puis la courbe redescend.

La comparaison des courbes aller et retour montre une hystérésis appréciable.

Cas particuliers. — I) Je signale le cas particulier (X n° 6) où l'on voit qu'au delà du point de transformation la courbe, qui a commencé par croître avec une pente normale, voit cette pente diminuer. Ce fait doit s'interpréter par un effet de conductibilité. Nous en avons des exemples plus marqués dans un cas de lame Y, et sur tous les cas de lames Z. Ce genre d'effet sera examiné plus loin.

II) Exceptionnellement j'ai observé un cas de continuité (X n° 5), dont voici la description : dans le sens des températures croissantes la courbe ne montre aucune discontinuité, mais un palier à tangente horizontale. On peut parler d'un domaine de transformation s'étendant sur environ 40° C (de 530° à 570° C). A l'intérieur de ce domaine la stabilité est aussi bonne que de part et d'autre. La température maximum atteinte a été de 660° C.

Au retour la courbe redescend au-dessous de la valeur du palier. Celui-ci n'apparaît pas et au contraire vers 540° C apparaît brusquement une discontinuité ayant tous les caractères de la discontinuité du cas général. Puis la courbe reprend sa descente.

Après cette expérience complète, j'ai eu l'idée de la reprendre, mais en ayant soin de ne pénétrer que le moins loin possible dans le domaine β. Je recommence à tracer une courbe croissante. Le palier horizontal réapparaît (à 540° C), il s'achève (580° C), j'observe le

commencement de la remontée et je l'arrête presque aussitôt à 600° C. Puis je refroidis. La courbe redescend, mais cette fois sans discontinuité nette et avec une pente plus faible. Le retour à l'état α passe inaperçu.

Lames Y. — Les caractères généraux sont les mêmes que ceux qu'on observe sur les lames X. On sait que l'axe optique est de révolution pour les propriétés optiques. Rien n'indique qu'il n'en est pas de même pour les propriétés diélectriques.

Lames Z. — Les lames Z ont montré toutes le même caractère de fournir une courbe continue, croissante d'abord, passant par un maximum, puis décroissante. La décroissance s'accélère, puis la mesure devient impossible par suite du décrochage des oscillations.

La place du maximum dépend des échantillons. Pour chaque cas le phénomène est régulièrement reproductible. Il est dû à une modification du fonctionnement de l'oscillateur par suite de la conductibilité du condensateur x. C'est ce qu'indique le fait qu'il précède le décrochage des oscillations. Son explication rentre dans le traitement théorique du problème, tel qu'il est développé plus loin. On sait que les lames perpendiculaires à l'axe ont une conductibilité notablement plus grande que les lames parallèles à l'axe (J. Curie). Avec le montage actuel il n'a pas été possible d'atteindre le point de transformation.

Remarque. — Si on électrolyse la lame on constate que le maximum est repoussé à une température plus élevée. Ex. : Lame Z n° 2. L'électrolyse se fait en soumettant momentanément (1/2 heure environ) la lame à une tension continue de 250 V. On observe un courant instantané de 0,02 mA qui décroît rapidement, au bout de 10 minutes il n'est plus que de 0,004 mA et cette valeur se maintient sensiblement pendant 20 minutes. L'expérience n'est faite que pour avoir une confirmation de la conductibilité. Pour me limiter, je n'ai pas poursuivi cette étude systématiquement.

Lames Y

Y N° 1 $C_{20} = 30,40$

t	ΔC	t	ΔC
232	+ 57	683	197
237	60	757	234
299	80	757	221
317	100	301	86
410	116	372	106
469	144	372	111
510	167	408	123
564	180	478	150
603	168	478	154

Y N° 2 (fig. 8) $C_{20} = 22,60$

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
21	+ 20	568	103	570	85	555	81	554	93
61	23	579	94	564	81	574	85	552	92
133	21	598	102	554	94	574	84	542	96
227	26	622	111	549	93	601	92	539	89
281	32	653	122	547	93	605	96	486	74
312	40	674	127	531	93	620	98	460	71
351	40	732	141	518	85	644	105	411	54
389	51	744	146	462	66	628	102	377	42
421	63	659	115	495	74	598	98	279	27
441	70	654	114	518	85	582	90	237	20
474	81	637	105	522	84	574	94	21	7
516	96	608	95	532	90	570	90		
547	100	606	96	549	95	564	84		
568	106	589	90	552	90	558	90		

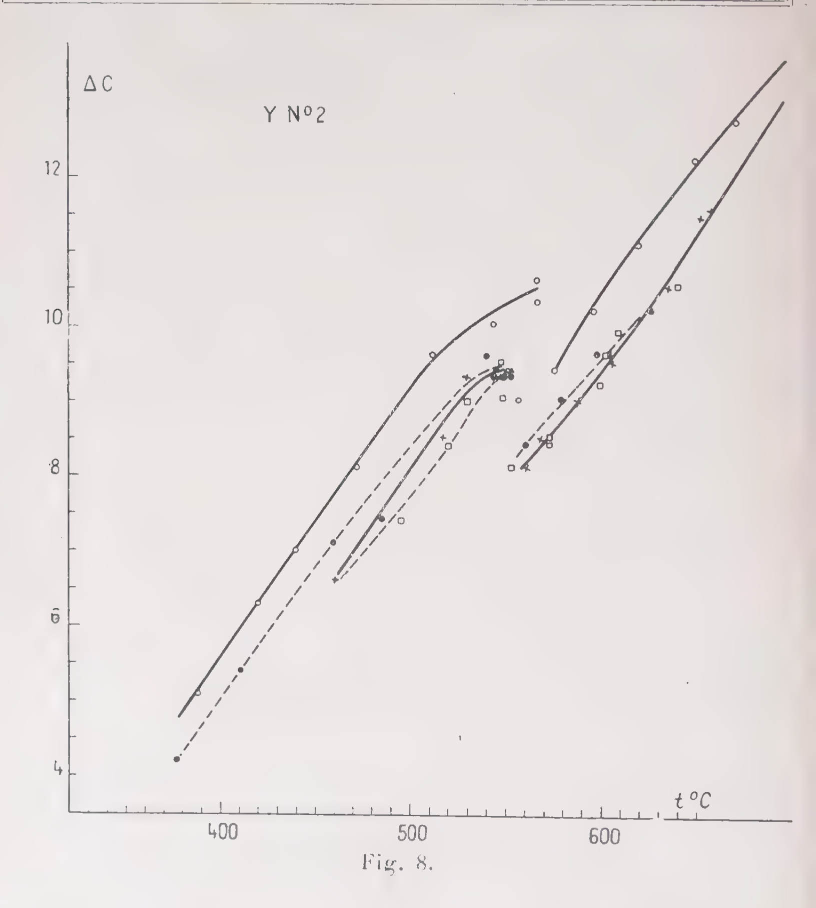


Fig. 8.

Lames Z

Z N° 1

t	ΔC	t	ΔC
18	+ 94	19	+ 113
18	96	140	130
72	99	212	125
197	110	242	132
236	112	284	129
255	114	3[illegible]6	31
293	111	391	94
327	108	431	4
374	67		
426	— 160		

Z N° 2 (fig. 9)

t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC	t	ΔC
24	— 8	26	+ 49	467	+ 102	568	— 21
49	— 5	67	51	449	130	545	+ 73
111	— 3	109	55	439	129	519	171
151	0	149	51	442	111	474	192
255	+ 18	201	60	436	116	442	174
282	21	259	64	429	120	398	131
319	30	296	69	449	112	299	89
358	41	327	77	477	73	279	76
386	61	360	91	453	97	40	60
394	65	389	105	462	89		
408	79	432	110	474	70		
444	106	460	103	510	— 46		
497	115	477	85	530	— 141		
521	125	480	60	542	— 245		
554	138	496	53	564	— 403		
		519	— 69	581	— 7[illegible]0		
		554	— 173	610	— 830		
						← Electrolyse	
		517	— 128	657	— 750		
		482	+ 66	621	— 430		

Résumé et discussion des résultats. — Il résulte de l'étude précédente un certain nombre de faits que l'on peut ordonner de la manière suivante :

1° *Le comportement est conditionné par la conductibilité.* — Celle-ci est croissante quand on suit l'ordre X, Y, Z ; elle est d'ailleurs variable avec les échantillons.

Les lames Z (perpendiculaires à l'axe) se séparent nettement des lames X et Y (parallèles à l'axe) et le montage tel qu'il existe ne permet pas de les étudier pour des températures supérieures à 300° C ou 400° C.

2° *La capacité croît avec la température.* — La variation subit un changement d'allure un peu avant 300° C, elle s'accélère au delà.

3° *La traversée du point de transformation s'accompagne d'un accident sur la courbe.* — Cet accident peut être une discontinuité ou un palier continu.

Les cas de discontinuité concourent à déterminer une température de transformation qui est en moyenne de 570° C, avec des écarts par rapport à elle inférieurs à 10° C.

Le palier commence après 530° C et finit avant 580° C.

Discussion. — Revenons d'abord sur l'existence de la conductibilité électrique. Cette propriété, souvent étudiée, ne fait pas l'objet des

Fig. 9.

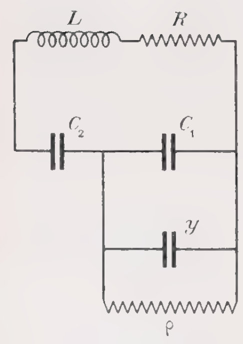


Fig. 10.

présentes mesures, mais se manifeste nettement par les perturbations apportées aux mesures de capacité.

Nous avons déjà envisagé la correction à apporter à la capacité apparente du condensateur à lame de quartz.

Voyons maintenant la perturbation apportée à l'oscillateur, perturbation qui peut aller jusqu'au décrochage des oscillations

Calcul de la perturbation sur l'oscillateur. — L'oscillateur de mesure est du type Colpitt et son circuit oscillant est schématisé figure 10.

L'impédance Z de l'ensemble en parallèle C_1, y, ρ est :

$$Z = \frac{[1 - \omega j \rho (y + C_1)]}{1 + \omega^2 \rho^2 (y + C_1)^2} \cdot \rho .$$

Désignons par A la quantité sans dimensions :

$$A = \omega \rho (y + C_1)$$

qui est en général très grande vis-à-vis de l'unité. On aura :

$$Z = \frac{\rho}{1 + A^2} - \frac{j}{\omega (y + C_1)} \frac{A^2}{1 + A^2} .$$

La branche complète des condensateurs en parallèle sur la branche LR a pour impédance :

$$Z' = \frac{\rho}{1 + A^2} - \frac{j}{\omega} \left[\frac{1}{C_2} + \frac{1}{(y + C_1)} \frac{A^2}{1 + A^2} \right]$$

et est équivalente au schéma en parallèle R'C' avec :

$$C' = C'_0 \left(1 + \frac{C_2}{C_2 + C_1 + y} \frac{1}{A_2} \right)$$

$$C'_0 = \frac{(y + C_1) C_2}{C_2 + C_1 + y}$$

C'_0 est la valeur qu'aurait C' en l'absence de conductibilité.

Et d'autre part :

$$R' = \frac{A^2}{\omega^2 C_0'^2 \rho} = \rho \frac{(y + C_1)^2}{C_0'^2} = \rho \left(\frac{C_1 + C_2 + y}{C_2} \right)^2 .$$

Nous allons examiner successivement le cas où R' n'étant pas très petit, l'oscillateur fonctionne en entretenant les oscillations propres de ce circuit, puis le cas où R'' devenant petit le fonctionnement même de l'oscillateur est perturbé.

R' *grand*. — Les pulsations propres sont données par l'équation :

$$\omega^2 L C' = 1 .$$

C'est-à-dire :

$$\omega^2 L C'_0 \left(1 + \frac{C_2}{C_1 + C_2 + y} \frac{1}{A^2} \right) = 1$$

ou encore, en désignant par f et f_0, respectivement les fréquences perturbée et non perturbée :

$$f = f_0 \left(1 - \frac{C_2}{C_1 + C_2 + y} \frac{1}{2A^2} \right) .$$

En remarquant qu'on peut, pour simplifier, négliger y devant $C_1 + C_2$ et prendre $C_1 = C_2$:

$$f = f_0 \left(1 - \frac{1}{4A^2} \right) .$$

Nous référant à la définition de A, que nous pouvons écrire approximativement :

$$A = 2\pi f \rho C_1 = 2\pi f C_1 \frac{e}{ab} \frac{1}{\sigma} .$$

e étant l'épaisseur du diélectrique.

a et b les dimensions des côtés des grandes faces.

Nous voyons d'abord que l'effet de conductibilité intervient en diminuant la fréquence apparente du circuit comme chaque fois qu'il y a un amortissement, et que cet effet varie comme le carré de la conductibilité.

La variation apparente de la fréquence, si elle est attribuée à une variation de constante diélectrique, est donc interprétée à tort comme une augmentation de la constante diélectrique.

Voyons maintenant l'ordre de grandeur de cet effet. Prenons :

$$a = b = 2 \text{ cm.}$$
$$e = \frac{2}{10} \text{ cm.}$$
$$c = 2 \,.\, 10^{-10} \text{ farad.}$$

On aura (σ exprimée en $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

$$A = 2\pi \,.\, 10^{-5} \frac{1}{\sigma} .$$

Si nous voulons que la fréquence ne subisse pas une variation relative de plus de 10^{-6}, il faut qu'on ait : $\sigma < 10^{-7}$.

On en conclut que l'effet commence à être sensible aux températures voisines de 750° C pour les lames parallèles à l'axe, et au voisinage de 550° C pour les lames perpendiculaires à l'axe.

On pourrait songer à repousser cette limite en augmentant C_1 qui intervient au carré dans la correction de fréquence, mais j'ai renoncé à ce moyen qui, simultanément, aurait diminué la sensibilité du montage, puisque la capacité intéressante y est en parallèle sur C_1.

Calculons encore la valeur approximative de R″. Nous pouvons écrire :

$$R'' = 4\rho .$$

Dans les conditions où l'on peut prendre $\sigma = 10^{-7}$, on a :

$$R'' = 2 \,.\, 10^{6} \text{ ohms.}$$

R″ *petit. — Décrochage des oscillations.* — Supposons que R″ devienne plus petit que la valeur précédente admise, c'est-à-dire que σ devient plus grand que 10^{-7} et même notablement plus grand. Alors le circuit, et par suite l'oscillateur, a une charge qui devient importante et le risque de décrochage des oscillations survient.

Il faut, dans ce cas, réexaminer les conditions mêmes de stabilité de l'oscillateur. Nous le représentons par le schéma figure 11.

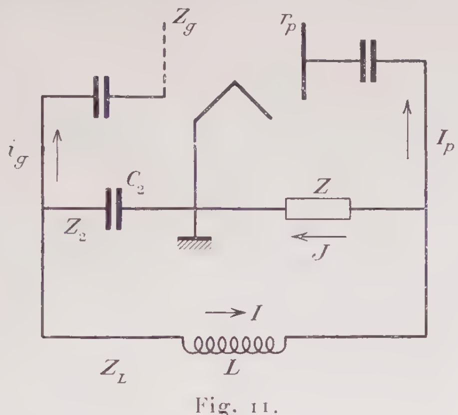


Fig. 11.

Nous désignons par :
r_p la résistance de plaque,
Z_g l'impédance de grille,
Z l'impédance de la branche qui porte le condensateur y,
Z_2 l'impédance de la branche C_2,
Z_L l'impédance de la branche L,
μ le pouvoir amplificateur.
On trouve la condition d'entretien :

$$r_p = \frac{-Z}{Z + Z_2 + Z_L}(\mu Z_2 + Z_2 + Z_L).$$

Effectuons le calcul en remplaçant les Z par leurs valeurs :

$$Z = \frac{1 - jA}{1 + A^2}\rho$$

$$Z_2 = \frac{-j}{\omega C_2}$$

$$Z_L = j\omega L$$

$$r_p = \rho\frac{y + C_1}{C_2}(\mu + 1 - \omega^2 LC_2).$$

Dans les conditions de fonctionnement données pour le tube (μ et r_p) si le deuxième membre devient plus petit que r_p les oscillations décrochent.

Pour que cet événement ne se produise pas, il faut donc :

$$\rho > \frac{r_p}{\frac{y + C_1}{C_2}(\mu + 1 - \omega^2 LC_2)}.$$

Supposons maintenant que la fréquence ne soit pas très différente de la fréquence sans amortissement.

L'expression se simplifie :

$$\rho > \frac{r_p}{\frac{y + C_1}{C_2}\mu - 1}.$$

L'inégalité sera d'autant plus facile à réaliser que le dénominateur sera plus grand. On aurait donc avantage à augmenter C_1 et à diminuer C_2.

Mais de toute façon le rapport $\frac{C_1}{C_2}$ ne sera pas très différent de 1. Et j'ai renoncé à augmenter C_1 pour ne pas diminuer la sensibilité de la fréquence aux variations de y.

Nous admettrons finalement qu'on a à peu près :

$$\frac{y + C_1}{C_2} = 1.$$

L'inégalité devient :

$$\rho > \frac{r_p}{\mu - 1}$$

soit avec les données du tube 6D6 : $\rho > 5 . 10^4$ ohms, c'est-à-dire $A = 60$, ce qui entraîne pour f une erreur de $7 . 10^{-5}$.

Il résulte des calculs précédents que la fréquence propre du circuit oscillant est diminuée par la conduction du condensateur à quartz, mais que cette altération reste très petite jusqu'au voisinage immédiat du décrochage.

Pour affirmer la légitimité d'une mesure de capacité, il était nécessaire de s'assurer d'abord de ce premier point. Mais on s'aperçoit qu'un complément d'étude est nécessaire car l'expérience montre que, lorsque le quartz devient notablement conducteur, la fréquence apparente augmente et d'une façon importante. C'est probablement que la fréquence propre du circuit oscillant n'est pas seule à intervenir mais qu'il faut tenir compte d'un autre phénomène.

Je pense que cette nouvelle cause de perturbation peut être trouvée dans une altération des conditions d'emploi du tube de l'oscillateur (67), en particulier du voltage de grille, que pour simplifier nous avions pris égal à zéro.

Revenons au schéma figure 10.

Tandis que l'on place une résistance ρ aux bornes de la capacité $(C_1 + y)$ il faut songer qu'aux bornes de C_2 est placée une résistance R_2 représentée par l'intervalle cathode-grille si celle-ci, pendant une fraction de la période, devient positive.

Pour qu'il n'y ait aucune modification de la fréquence, il faudrait qu'on ait :

$$(C_1 + y)\rho = C_2R_2.$$

Si cette condition n'est pas remplie, la fréquence est modifiée, mais on ne peut pas dire dans quel sens cela a lieu effectivement.

L'expérience montre que, dans les conditions réalisées, l'altération était une augmentation de fréquence.

J'ai vérifié expérimentalement le sens et l'ordre de grandeur en substituant à x des résistances connues.

D'autre part, si ces résistances sont placées en parallèle sur C_2, et non plus sur C_1, on a bien effectivement une variation de fréquence en sens inverse.

En fin de compte, j'estime que si on reste dans les conditions limites énoncées page 23, la mesure de la capacité reste légitime.

Calcul de la constante diélectrique. — La mesure de la constante diélectrique résulte de celle de la capacité, compte tenu des dimensions géométriques. Celles-ci mesurées initialement à la température ordinaire sont corrigées de la dilatation. La dilatation est d'une part anisotrope, d'autre part variable avec la température et discontinue au point $\alpha\beta$. Si on adopte un coefficient moyen δ_m, dans l'intervalle de température étudiée Δt, dont la valeur numérique est donnée par les tables (23) (31), on voit facilement que pour les lames parallèles à l'axe :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta C}{C} - \delta_m \Delta t$$

où δ_m désigne le coefficient de dilatation linéaire correspondant à la direction de l'axe. On a :

$$10^5 . \delta_m = 0{,}96 \text{ de } 0 \text{ à } 250° \text{ C}$$
$$1{,}22 \text{ de } 0 \text{ à } 500° \text{ C}$$
$$1{,}5 \text{ de } 0 \text{ à } 573° \text{ C sous l'état } \alpha$$
$$1{,}8 \text{ de } 0 \text{ à } 573° \text{ C sous l'état } \beta.$$

Dans la relation écrite plus haut, nos mesures donnent le premier terme du deuxième membre, il se trouve être en gros 5 fois plus grand que le second terme. Donc il existe un effet de température sur ε. J'admets un coefficient moyen :

$$\frac{1}{dt}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = +\ 3 . 10^{-5}.$$

L'existence de cet effet est d'ailleurs immédiatement reconnue, si on remarque que la forme des courbes varie avec les échantillons et que la discontinuité $\alpha\beta$ de la capacité est de sens inverse à celle qui correspondrait à la seule variation des dimensions géométriques.

Il se trouve qu'il est plus utile d'examiner la question de la discontinuité $\alpha\beta$ avant celle de la variation thermique de ε.

TABLEAU I

	$C_{20°}$	C'_α	C'_β	$\frac{C'_\alpha}{C_{20°}}$	$C'_\alpha - C'_\beta$	$\frac{C'_\alpha - C'_\beta}{\frac{1}{2}(C'_\alpha + C'_\beta)}$
X N° 1.	20,0	20,46	20,36	1,02	0,10	0,0050
X N° 2.	19,5	19,96	19,87	1,02	0,09	0,0045
X N° 5.	19,60	20,23	20,16	1,03	0,07	0,0035
X N° 6.	25,20	26,385	26,24	1,04	0,145	0,0055
Y N° 1.	30,40	31,35	31,19	1,03	0,16	0,0051
Y N° 2.	22,60	23,015	22,88	1,02	0,135	0,00585
Moyennes				1,026		0,0049

Discussion relative à l'amplitude de la discontinuité. — Le tableau I donne les valeurs calculées pour tous les échantillons qui ont donné lieu à l'observation d'une discontinuité nette. $C_{20°}$ est la valeur de la capacité à 20° C. C' représente la valeur, au point de transformation, de la capacité, lorsqu'on a fait la correction de dilatation, avec l'indice α ou β selon que le quartz est sous l'un ou l'autre de ces deux états.

On a calculé également le rapport $C'_\alpha/C'_{20°}$ qui donne le rapport de constantes diélectriques à 570° C et à 20° C. On trouve que ce rapport est assez constant pour tous les échantillons et on en déduit la valeur moyenne suivante pour la constante diélectrique à 570° C :

$$\varepsilon_{570° C} = 1{,}026\ \varepsilon_{20° C} \text{ soit environ } 4{,}7.$$

Le tableau I donne encore l'amplitude de la discontinuité sous la forme $C'_\alpha - C'_\beta$, et enfin en valeur relative sous la forme :

$$\frac{C'_\alpha - C'_\beta}{\frac{1}{2}(C'_\alpha + C'_\beta)}.$$

Cette dernière quantité est peu variable et sa moyenne égale à :

$$\frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta}{\frac{1}{2}(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta)} = 0{,}0049.$$

Cette quantité doit être considérée comme représentant l'abaissement relatif $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ de la constante diélectrique ε du quartz quand on passe de l'état α à l'état β.

C'est la première fois qu'est proposée une valeur pour cette quantité.

On peut songer immédiatement à comparer ce résultat à ce que l'on sait sur l'indice de réfraction n.

L'indice à faire intervenir est celui qui correspond à un vecteur électrique dirigé suivant l'épaisseur, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe optique. C'est donc l'indice ordinaire.

On a pour $\lambda = 0,7\ \mu$ (23) (31) :

$$n_\omega = 1,5327 \text{ à } 550^\circ \text{ C}$$
$$n_\omega = 1,5288 \text{ à } 580^\circ \text{ C.}$$

On calcule :

$$\Delta n = 0,0039$$

d'où :

$$\frac{\Delta n^2}{n^2} = 2\frac{\Delta n}{n} = 0,0051.$$

Il est remarquable qu'on retrouve presque exactement la valeur obtenue pour la constante diélectrique, en sorte qu'on est en droit d'écrire :

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta n^2}{n^2}.$$

Pouvons-nous interpréter ce résultat en écrivant que la formule de Maxwell est vérifiée ?

Dans ce cas ε mesurerait les seules polarisations électronique et atomique. L'effet d'orientation dipolaire Debye serait nul. Il est naturel de supposer qu'il en est ainsi dans un solide où la liberté de rotation des dipôles est très petite (28) (53).

Nous reprendrons cette hypothèse comme élément pour la discussion qui va suivre sur la variation de la constante diélectrique avec la température en dehors du domaine de transformation.

Variation avec la température de la constante diélectrique. — Le caractère de croissance de ε avec t semble propre à l'état solide, alors que la variation de sens inverse est un phénomème caractéristique des liquides et des gaz polaires (effet Debye), phénomène abondamment étudié et dont les grandes lignes sont déjà fixées.

L'effet qui nous intéresse ici est au contraire embarrassant à expliquer quantitativement, parce qu'il n'est pas représentable par une formule générale. Mais nombreuses sont les causes que l'on peut invoquer pour une explication qualitative.

Comment agit l'élévation de température ? On aperçoit deux actions distinctes :

— l'énergie cinétique augmente,

— les distances interatomiques augmentent.

Une des propriétés qu'il est naturel de ne pas dissocier de celle qui

nous occupe, c'est la propriété de conductibilité. Nous avons vu qu'il était nécessaire de prendre certaines précautions pour éliminer les perturbations qu'elle peut apporter dans la mesure. Mais, même ces précautions prises, et à supposer que la mesure de la constante diélectrique soit effectivement purifiée de l'effet de conductibilité, il est vraisemblable que toute explication concernant la constante diélectrique qui se référera à la structure de la substance, ne peut pas ignorer ce qui dans cette structure est responsable de la conductibilité.

Nous avons à considérer un milieu cristallisé; dont la structure à l'échelle des rayons X est connue (5) (20) (21), où les liaisons entre atomes sont du type valence (52) et partiellement ionique, et où l'existence d'une conductibilité peut s'expliquer par la présence de défauts dans la périodicité du cristal (trous, ions supplémentaires interstitiels).

L'application d'un champ électrique alternatif de HF (10^6) produit une polarisation électronique et atomique. Si celle-ci existe seule, la variation de cette polarisation avec la température devrait être la même que celle observée sur l'indice de réfraction.

Or l'étude de l'indice de réfraction nous apprend :

I) Aux fréquences optiques l'effet de la température est justement inverse : l'indice diminue quand la température augmente. On peut montrer que cet effet est presque entièrement représenté par la variation de densité.

Si nous calculons la fonction de Clausius-Mossoti :

$$[R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

on trouve pour l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire respectivement :

	$[R]_0$	$[R]_e$
A 20° C état α . . .	$[R]_0 = 0{,}119$	$[R]_e = 0{,}120$
300° C » α . . .	0,1195	0,123
500° C » α . . .	0,124	0,123
580° C » β . . .	0,124	0,1225

Pour la comparaison avec l'indice du verre de silice isotrope, nous utiliserons la méthode indiquée par M. Brillouin (6) et reprise par Malleman (33) et qui consiste à comparer les quantités :

$3[R]$ pour la silice

et : $2[R]_0 + [R]_e$ pour le quartz

A 20° C on trouve pour la silice . . .	0,370
pour le quartz. . .	0,360
A 500° C état α pour le quartz . . .	0,371
580° C » β » » . . .	0,3705

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Mars-Avril 1952).

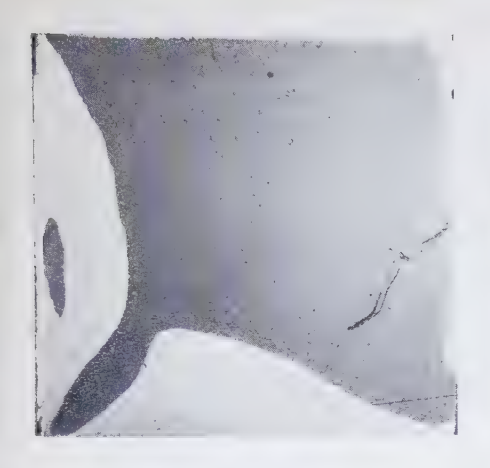


Fig. 12.



Fig. 13.

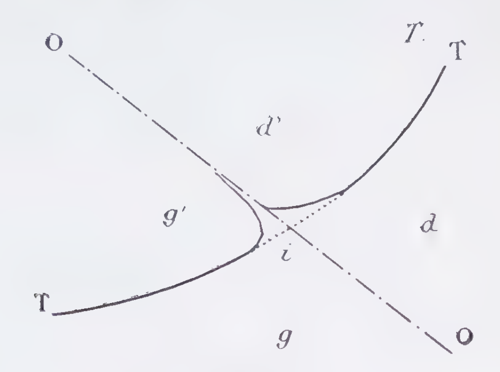


Fig. 14.



Fig. 15.

Masson et Cie, Éditeurs

Fig. 18.

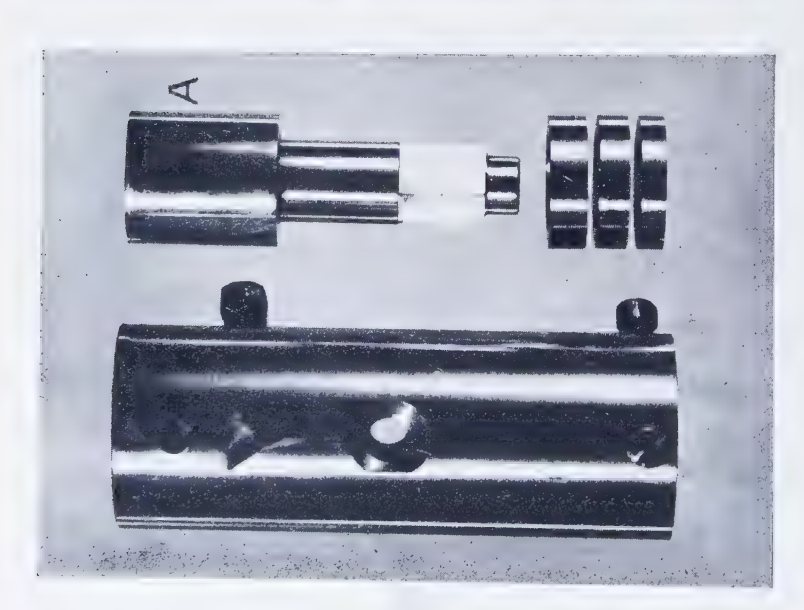


Fig. 17.



Fig. 19.

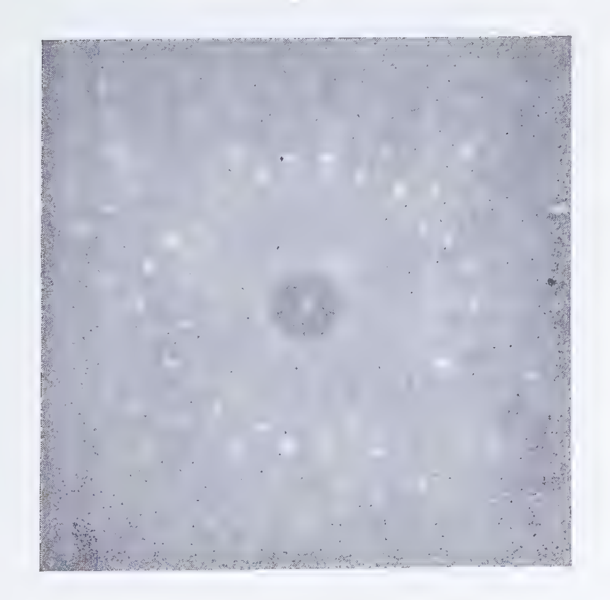


Fig. 20.

Masson et Cie, Éditeurs

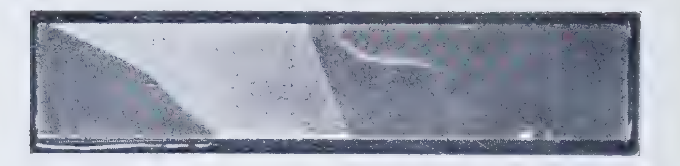


Fig. 21.



Fig. 22.

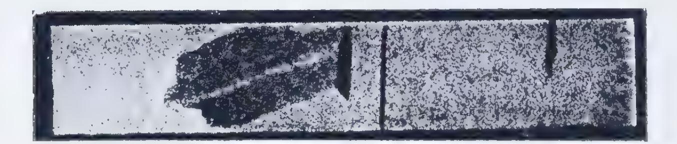


Fig. 23.

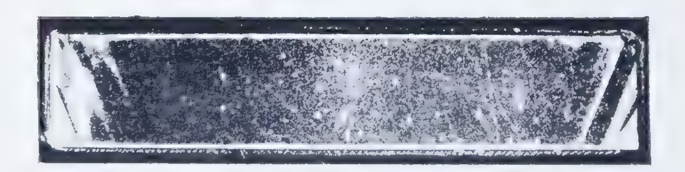


Fig. 24.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Mars-Avril 1952).

JEAN-PIERRE PÉREZ

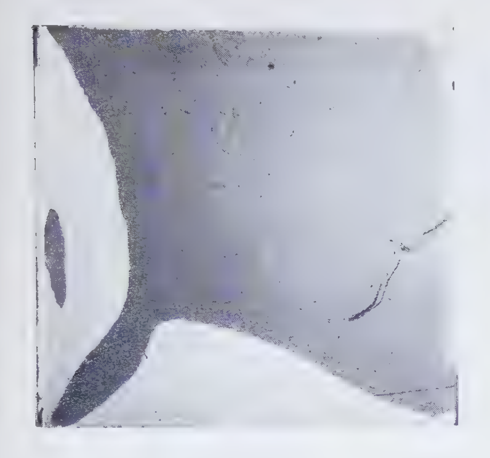


Fig. 12.

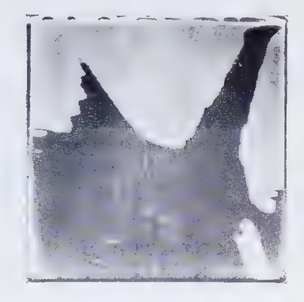


Fig. 13.

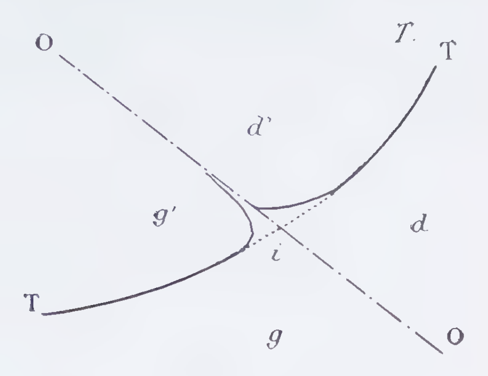


Fig. 14.



Fig. 15.

MASSON ET Cie, EDITEURS

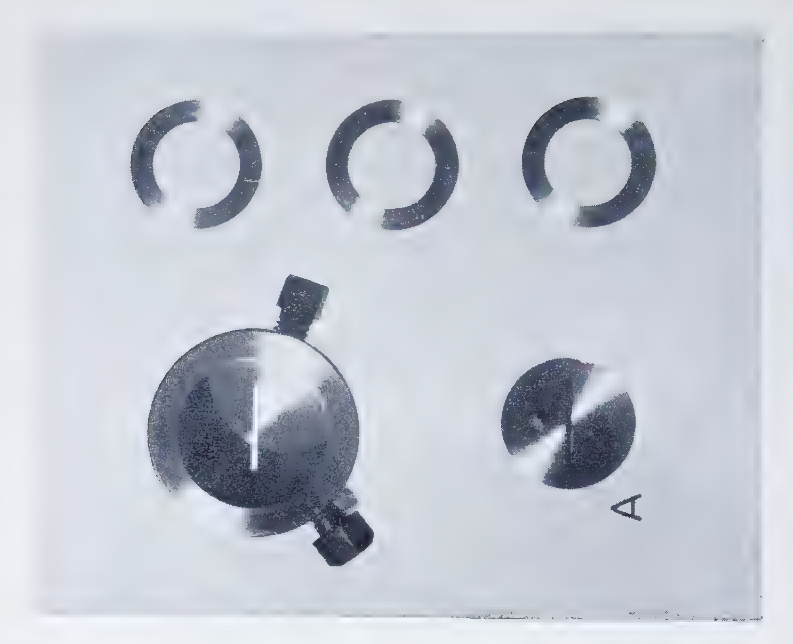


Fig. 18.

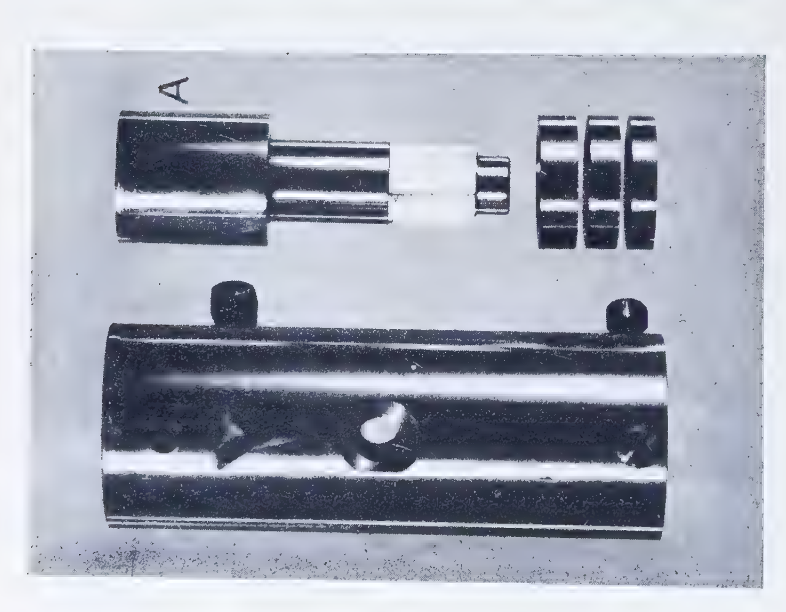


Fig. 17.

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Mars-Avril 1952).

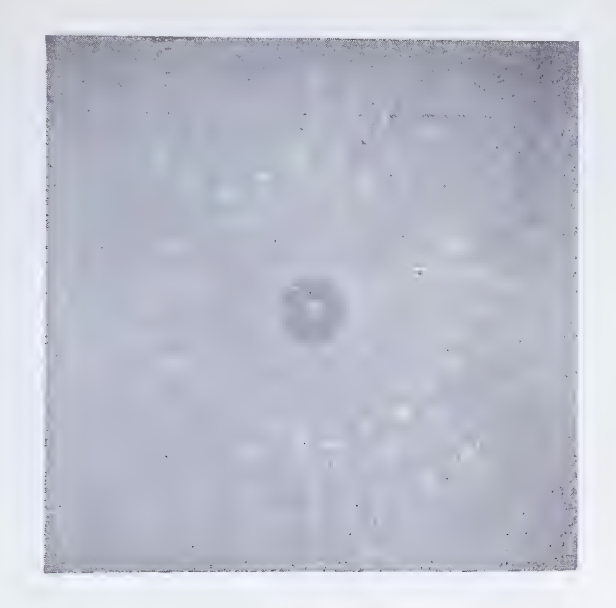


Fig. 19.

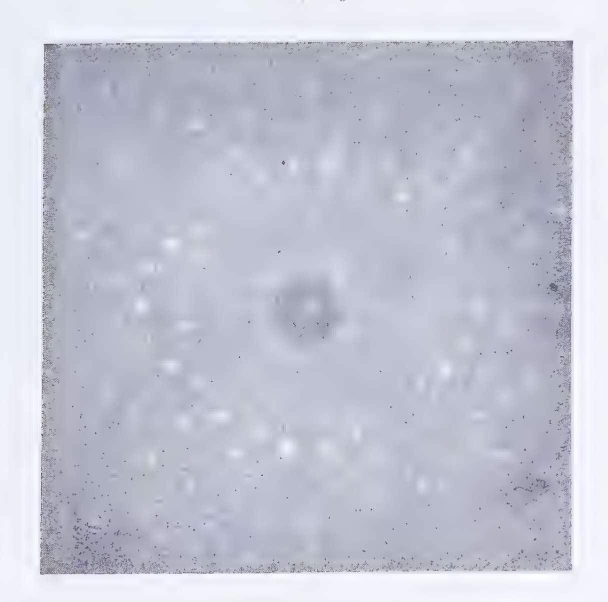


Fig. 20.

Masson et Cie, Éditeurs

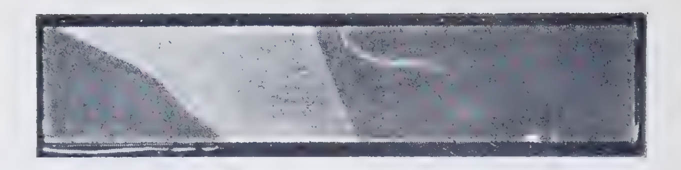


Fig. 21.



Fig. 22.

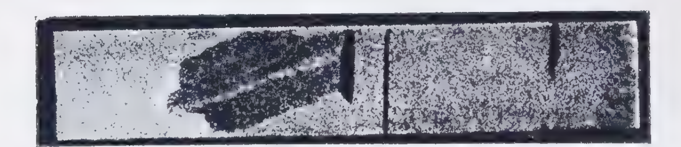


Fig. 23.

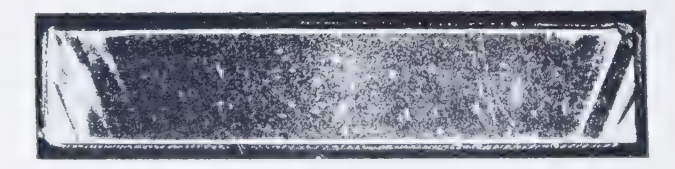


Fig. 24.

II) Quand à température constante (point de transformation) on passe de l'état α à l'état β, $\sqrt{\varepsilon}$ et n subissent une variation relative non seulement de même sens mais de même ordre de grandeur. Dans cette transformation les positions relatives des atomes ont changé mais l'énergie cinétique est probablement restée constante.

La polarisation moléculaire ne doit pas changer beaucoup avec l'arrangement des atomes, puisque [R] ne change pas.

Si, pour rendre compte du fait que $\sqrt{\varepsilon}$ est plus grand que n, nous admettons qu'il y a une polarisation dipolaire, nous devons en même temps admettre qu'elle est peu affectée par la transformation.

Supposons d'abord ces dipôles propres à la substance. En l'absence de toute action mécanique ou électrique le moment apparent est nul par suite d'un arrangement symétrique. D'après ce qui précède on est conduit à supposer que le moment de chacun de ces dipôles reste constant dans le déplacement $\beta \rightleftarrows \alpha$, et probablement aussi quand dans chacun des domaines α ou β la température varie (*).

Un effet de température positif sur ε s'explique par la possibilité pour les dipôles de s'orienter dans la direction du champ sous l'effet d'un choix statistique entre des positions d'équilibre discrètes (comme le supposent Debye et Bauer pour définir un temps de relaxation), l'agitation thermique fournissant l'énergie nécessaire au franchissement d'une barrière de potentiel intermédiaire.

Mais alors on comprend mal comment dans la transformation $\alpha\beta$ ces positions d'équilibre ne seraient pas profondément modifiées avec le changement de structure cristallographique.

D'autre part, on pourrait supposer que l'effet observé (variation de ε avec t) serait dû à un phénomène perturbateur lié aux défauts de la structure et dont la manifestation est d'autant plus intense que la température est plus élevée.

Si ces défauts sont des dipôles, il est indispensable de les supposer partiellement liés aux atomes du cristal et on aperçoit alors deux modes dans leur comportement :

a) l'agitation thermique croissante produit un effet de désorientation Debye : coefficient de température négatif ;

b) l'agitation thermique croissante en libère un plus grand nombre susceptible de s'orienter : coefficient de température positif.

Le deuxième mode (*b*) doit avoir un effet qui l'emporte sur le premier (*a*).

S'il s'agit de dipôles de grande dimension, leur liberté est faible

(*) Dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ l'élasticité augmente (42) et nous avons établi que ε augmente. Peut-être sera-t-il possible d'établir une relation entre ce $\Delta\varepsilon$ et la variation d'élasticité. Mais cela paraît difficile car l'élasticité, elle, n'est pas définie au point de transformation.

dans un solide, donc l'effet (a) est petit en valeur absolue, ce qui serait une circonstance favorable. Simultanément on s'écarte des conditions où la théorie simple de Debye est valable et on est obligé de tenir compte des interactions.

Peut-être n'est-il pas nécessaire d'imaginer que ce sont des dipôles permanents qui sont responsables de l'accroissement de la constante diélectrique. Des ions peuvent y suffire. Si on remarque que l'apparition d'un moment électrique tient à un déplacement relatif des centres de gravité de charges positives et négatives dans une substance où des ions sont libérables, une différence de mobilité peut expliquer cette différence d'élongation. Ceci ne serait pas possible dans un liquide où le champ de Coulomb suffirait à régler le mouvement des ions, mais peut-être en est-il autrement dans un solide où les atomes sont assez rapprochés pour que d'autres forces attractives et répulsives permettent l'apparition d'une charge d'espace non nulle.

Il s'agirait d'une polarisation induite opérant sur des porteurs de charge dont la dimension serait celle d'atomes ou de groupes d'atomes.

Ici également on doit parler d'une barrière de potentiel que les dipôles ou ions devraient franchir. Mais elle s'expliquerait non par ce qui fait la structure cristallographique particulière de l'état α et de l'état β, les emplacements relatifs des atomes du cristal, mais par l'encombrement qui, lui, ne varie pas énormément dans la transformation. Les interstices ne doivent pas changer beaucoup de dimensions.

Il y aurait lieu encore de préciser la comparaison entre les pentes de la courbe ε, t dans les deux domaines de part et d'autre de la transformation.

Toutes ces hypothèses ont ceci de commun qu'elles supposent une matière hétérogène où certains éléments prennent par rapport aux autres une vitesse et une polarisation différentes. Cela s'accompagne en outre d'une absorption par effet Maxwell-Wagner.

Achevons ces deux discussions (amplitude de la discontinuité $\alpha\beta$ et effet de température sur la constante diélectrique) en disant :

En dehors des domaines de transformation on observe des phénomènes compliqués par le fait de l'hétérogénéité qui dépend de l'agitation thermique. Au contraire la discontinuité $\alpha\beta$ à température fixe peut révéler un phénomène caractéristique de la structure instantanée.

L'état de plus haute symétrie a une constante diélectrique plus faible, comme si une plus haute symétrie diminuait la sensibilité à l'apparition d'une polarisation (*).

(*) L'une des constantes piézoélectriques (d_{14}) subsiste à l'état β (8), mais on ne sait pas grand'chose sur sa valeur.

Discussion relative aux cas de continuité $\alpha\beta$. — La distinction entre les deux états α et β résulte de l'examen d'un certain nombre de points de vue :

symétrie : α, rhomboédrique (3, 2, 2);
β, hexagonal (7, 2);

structure aux rayons X;

diverses propriétés mécaniques, optiques, électriques, piézoélectriques.

C'est un fait expérimental que le passage de l'un à l'autre peut s'opérer au sein d'un monocristal sans qu'il y ait rupture et on l'observe par l'évolution des diverses propriétés. On en verra de nombreux exemples récapitulés dans les ouvrages de Sosmann (54) et de Cady (8). Il s'agit d'une transformation du premier ordre, avec chaleur latente.

Nous savons que, par contre, reste constante dans cette transformation, la symétrie du réseau (6, 2) (bien que ses dimensions varient) et les symétries de certaines des propriétés : à savoir celles qui sont de symétrie au moins égale à celle du réseau : indice de réfraction, constante diélectrique. (L'axe de révolution se maintient).

Nous avons vu de plus que, non seulement la symétrie, mais une grandeur liée aux précédentes, la réfraction moléculaire, se conserve.

Ceci posé, examinons la variation de la constante diélectrique. (Les résultats apportés ici ne concernent, il est vrai, que sa valeur dans le plan équatorial).

Nous pouvons dire : la discontinuité constitue le cas général. La continuité est exceptionnelle ; quand elle a lieu, elle n'est manifeste que dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$.

La discontinuité se montre sur des échantillons conducteurs, la continuité sur des échantillons peu conducteurs.

Voyons maintenant l'interprétation de ces faits :

On admet facilement que la discontinuité est la traduction de la différence de structure cristallographique. C'est encore la différence de structure qui doit rendre compte de la différence de pente des deux branches de la courbe : avant et après la transformation.

Le cas de continuité est plus difficile à imaginer. On aurait affaire le long du palier observé à un mélange en proportion variable des deux variétés au sein d'un réseau dont la symétrie leur est commune ; bien que les différences de dimension des mailles semblent l'exclure, je dis : semblent seulement, puisqu'on constate que la transformation se fait sans rupture de l'échantillon. La coexistence des deux variétés exige que, pour le passage de l'une à l'autre structure, il y ait fourniture d'une énergie supplémentaire d'activation (13). Chacune des

variétés constitue une forme stable : α d'un côté du point de transformation, β de l'autre côté (*).

Resterait à expliquer pourquoi dans les échantillons conducteurs on observe plutôt la discontinuité. On pourrait penser que les ions étrangers qui sont responsables de la conductibilité abaisseraient la barrière de potentiel intermédiaire, et favoriseraient la réaction qui, alors, a lieu instantanément, dès que l'agitation thermique a atteint l'intensité voulue.

Peut-être y a-t-il conductibilité thermique accrue en même temps que conductibilité électrique, ce qui serait une circonstance favorable à l'uniformité de température et à la brusquerie de la transformation.

Cette question s'apparente à celles que posent d'autres phénomènes où on voit la transformation cristallographique s'opérer par progression rapide dans la masse du cristal. Ce sont de tels phénomènes que j'étudie dans la deuxième partie.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES COMPLÉMENTAIRES SUR LA DISCONTINUITÉ αβ ET LE DÉMACLAGE

Remarque préliminaire sur le traitement thermique exécuté. — Les lames, étudiées au point de vue de la constante diélectrique, subissent comme on l'a vu un certain traitement thermique. Celui-ci peut être caractérisé par les données de l'horaire de marche du four, ou plus simplement par la température maximum atteinte et la vitesse de chauffe.

La température maximum atteinte est en général de 700° C environ. Quant à la vitesse, deux conditions commandent de la réduire :

1) obtenir un état de température défini,

2) éviter que les lames ne cassent, spécialement au passage par le point de transformation, où il y a discontinuité de densité et de dilatation.

Ce traitement thermique fait partie de l'histoire de l'échantillon,

(*) Le condensateur en expérience est formé de deux lames et par conséquent de deux monocristaux, qui peuvent ne pas opérer leur transformation exactement en même temps. Mais cela ne suffirait pas à expliquer un palier continu.

et comme il arrive chaque fois qu'on étudie un solide, doit contribuer à caractériser ses propriétés.

Un des événements les plus marquants de cette histoire est le passage par le point de transformation, et l'on peut dire qu'il reste écrit sur l'échantillon lui-même en sa configuration cristallographique, à savoir la présence ou l'absence de macles, la répartition topographique des macles.

C'est ce genre de renseignements qu'il m'a paru utile d'obtenir (*). Le présent chapitre expose les méthodes employées et la façon dont les résultats peuvent être exploités.

Méthodes employées. — DESCRIPTION TOPOGRAPHIQUE D'UNE RÉPARTITION DE MACLES. — *Contrôle optique.* — La lame, corrodée à l'acide fluorhydrique, est ensuite examinée sous les différents aspects énumérés ci-après :

motifs astériques,

microscope,

diagramme de Laue.

Les renseignements correspondants sont enregistrés sous forme de dessins, photographies ou empreintes.

Les figures de corrosion sont observées au microscope et on reconnaît ainsi à quelle orientation correspond chacune des plages (19).

On peut aussi, sans procéder à cet examen local, faire la discrimination entre plages par d'autres procédés qui intéressent non plus un élément microscopique de la surface, mais un champ étendu (ordre de grandeur du mm^2). Ce sont les effets astériques obtenus soit par réflexion (cf. Gaudefroy (19)), soit par transmission (cf. Gramont (22) ou Pan (40)) et correspondant à des faisceaux lumineux de grande ouverture.

Je propose le procédé suivant qui s'y rattache : il s'agit d'une lame telle que AT ou BT, où deux plages sont en évidence. L'une est en zone p, l'autre en zone $e^{1/2}$. On veut faire l'attribution correcte. On sait que les reliefs de corrosion sont des motifs ayant une direction d'allongement qui est sensiblement parallèle à l'axe X pour la zone p et oblique pour la zone $e^{1/2}$. J'utilise comme source lumineuse la caustique d'une tige de verre (agitateur). Lorsqu'on fait tourner la lame dans son plan, on observe deux orientations donnant un maximum de netteté du trait : chacune correspond à l'une des plages. Il suffit d'avoir par ailleurs repéré les axes de biréfringence pour résoudre le problème : la zone p est celle qui donne un maximum de netteté coïncidant avec un des axes de biréfringence.

(*) Bien que la présence de macles A_6 ne puisse pas altérer la constante diélectrique, puisque, pour cette propriété, l'axe ternaire est de révolution.

Ce qui justifie l'intérêt de cette méthode, c'est qu'il arrive que l'effet précédent soit net sans que les figures de corrosion elles-mêmes soient facilement reconnaissables (par exemple à la suite d'une corrosion de courte durée).

Photographies. — L'axe de l'objectif est placé normalement à la lame, en son centre; éclairage en lumière parallèle sous une incidence définie pour le contraste optimum.

Empreintes. — La technique adoptée est inspirée de celle de Schaefer (50), complétée par un collage sur lame de verre.

Contrôle piézoélectrique. — J'ai construit un palpeur piézoélectrique. Un tube 6J7 monté en électromètre constitue la partie mobile, avec sa grille solidaire de la pointe du palpeur.

Repérage de la structure d'ensemble d'une lame. — Il s'agit d'un contrôle piézoélectrique dynamique, et non statique comme dans le cas du palpeur. On mesure la fréquence de résonance ou la fréquence d'oscillation. Dans les différents dispositifs le quartz vibre en épaisseur.

Résonance. — Selon les possibilités de montage et la sensibilité, j'ai utilisé un montage du type Meissner (35), ou du type Mason (34), ou d'un type analogue à celui de Atanasoff et Kammer (1).

Oscillation. — Le montage adopté est celui de Pierce-Miller (8).

Résultats concernant le traitement $\alpha\beta\alpha$. — J'appelle traitement $\alpha\beta\alpha$ le traitement thermique qui consiste, prenant une lame à la température ordinaire c'est-à-dire sous l'état α, à la porter progressivement à une température supérieure au point de transformation (573° C) où elle prend l'état β, puis à revenir progressivement à la température ordinaire par une nouvelle traversée du point de transformation en sens inverse, qui voit s'accomplir la transformation inverse et se réaliser de nouveau l'état α originel.

L'essentiel des résultats d'un tel traitement a été exposé dans une note en 1938 (41). Je veux toutefois en rappeler ici certains points et compléter la description :

Quand je dis qu'on a, au retour, obtenu de nouveau l'état α originel, il faut préciser, et c'est là le fait principal, que si c'est bien de nouveau l'état α, il n'a pas nécessairement la configuration originelle au point de vue de la répartition des macles. Plusieurs groupements cristallins peuvent exister. Ces divers groupements sont décrits par exemple dans le mémoire de Gaudefroy (19) et j'adopte sa nomenclature.

Quatre groupements sont en effet possibles, correspondant aux deux sens du pouvoir rotatoire et pour chacun à la symétrie A_6 inversant la polarité des axes électriques.

Il y a lieu de distinguer les macles de même rotation optique

(groupement A_6) et celles de rotation inverse (groupements d^1 et a^1).

Sont macles électriques aussi bien le groupement A_6 que le groupement d^1.

En examinant les cas de complexité croissante, nous rencontrons :

I) Cas où la lame primitive est homogène (sans macle).

Portée à l'état β hexagonal, elle a en chacun de ses points deux possibilités de retour à l'état α rhomboédrique donnant deux orientations différant de 180° autour de l'axe optique resté fixe (groupement A_6). Entre ces deux orientations, le choix ne se porte pas nécessairement sur l'orientation qui était primitivement réalisée. Et la lame devient hétérogène, comme le révèle la corrosion. On observe une répartition en plages, de dessin souvent compliqué, dentelées et déchiquetées vers le centre de la face, mais vers les bords généralement limitées par des courbes régulières aboutissant exactement à des sommets du contour (fig. 12 et 13). L'examen de la face opposée et des tranches montre une modification d'ensemble de la lame.

On observe parfois, mais exceptionnellement, qu'une lame homogène reste homogène. Ce caractère d'être réfractaire au maclage peut se répéter au cours de plusieurs tentatives successives. Il est présenté aussi par diverses lames tirées du même bloc. Lorsqu'une lame après plusieurs essais inopérants finit par se macler, les plages d'orientation inverse qui apparaissent sont très petites.

II) Cas où la lame primitive est hétérogène.

1° Groupement A_6, c'est-à-dire la lame est tout entière droite ou tout entière gauche.

Les anciens groupements A_6 sont remplacés par de nouveaux qui ont les mêmes caractères que ceux obtenus à partir d'une lame homogène. Quand cette hétérogénéité, au lieu d'être naturelle, est de celles provoquées par un traitement antérieur, le nouveau traitement reproduit non pas exactement le dessin antérieur mais un dessin analogue.

2° Groupement d^1 ou a^1. Comme on pouvait s'y attendre la rotation n'est pas changée par le traitement. La partie quartz droit reste quartz droit, la gauche reste gauche.

Gaudefroy avait remarqué que dans les échantillons naturels on rencontre plus fréquemment le groupement d^1 que le groupement a^1. Mes propres observations confirment les siennes et cette remarque devient d'un grand intérêt si on la rapproche des résultats de celles de mes expériences de maclage que je vais maintenant aborder.

On obtient souvent la transformation A d'une région contenant des plages droites et gauches ; si ces plages se transforment en même temps, leurs orientations gardent le plan de symétrie (d^1 ou a^1) qu'elles avaient à l'origine. Or voici ce qu'on observe :

Quand une frontière de transformation rencontre une frontière optique, on reconnaît dans la partie droite et dans la partie gauche la frontière de transformation à ses deux portions grossièrement dans

le prolongement l'une de l'autre; mais au moment même où elle croise la frontière optique, au lieu de couper à angles vifs, elle subit une altération dont voici la description schématique (fig. 14) :

Avant le traitement thermique nous avons accolement de quartz droit et de quartz gauche selon une frontière qui est plane (Gaudefroy, *loc. cit.*). L'intersection avec le plan de la lame est la droite OO. Le cas général est un groupement d^1. Désignons par δ l'orientation droite, par g l'orientation gauche. Elles sont telles que leurs axes électriques respectifs soient de sens contraire.

Après le traitement thermique cette frontière OO s'est maintenue en place et une nouvelle frontière TT est apparue et se compose avec la précédente. Cette nouvelle frontière est une frontière de transformation. Elle est courbe (Gaudefroy, *loc. cit.*).

Supposons que TT coupe OO : les quatre orientations possibles sont : g, g' ; δ, δ' ; g' et δ' indiquent une inversion de sens de l'axe électrique par rapport à g et δ respectivement.

Les six groupes deux à deux de ces quatre orientations seraient en présence :

g, g'	: groupement	A_6
δ, δ'	»	A_6
δ, g	»	d^1
δ', g'	»	d^1
g', δ	»	a^1
δ', g	»	a^1

Mais les groupements a^1 n'existeraient que suivant la ligne d'intersection des deux surfaces limites (sur la figure : au seul sommet d'intersection i), si l'intersection réelle était franche (pointillé).

En fait on constate que la surface TT est infléchie et rompue en deux nappes qui viennent s'appuyer sur la surface OO. Le rebroussement est mal localisé (courbe en traits pleins).

Tout se passe comme si dans une distribution entre les divers groupements il y avait tendance à conserver la plus grande partie de la frontière plane en faveur de l'un des groupements d^1.

La figure 15 montre plusieurs exemples de ce phénomène. Les macles formaient à l'origine une série de bandes rectilignes grossièrement parallèles à un côté de la lame. Le traitement thermique a fait naître des lignes de transformation qui ont en gros l'allure d'arcs passant par les sommets. Mais on voit ces arcs interrompus à la traversée de la macle optique pour épouser partiellement au moins la direction des frontières optiques rectilignes maintenues en place.

Dans le cas plus rare où a^1 est le groupement originel, la transformation vient s'arrêter à la frontière optique de sorte qu'un groupement d^1 apparaît le long de la frontière.

Une lame corrodée, qui présente donc un certain aspect extérieur

de macles, examinée après avoir été traitée, montre encore ce même aspect qu'elle conserve tant qu'on ne lui a pas fait subir une nouvelle corrosion qui efface l'ancien aspect pour faire apparaître le nouveau. Il n'y a pas lieu de s'étonner qu'on puisse donc être en possession d'une lame ayant un aspect de corrosion étranger à sa structure cristallographique effective du moment ; ce visage anachronique ne lui est pas plus impossible que la forme géométrique artificielle qu'on lui a imposée. Reste à savoir jusqu'à quelle échelle se poursuit ce désaccord. Sans pouvoir donner de réponse, je vois là un problème analogue à celui qui se pose à propos de la forme courbe des surfaces de contact de la macle A_6 : à une certaine échelle, supérieure à l'échelle atomique, cette surface courbe doit se résoudre en plans.

Résultats concernant le démaclage. — Le démaclage est une opération dont Wooster a publié les premiers exemples et une explication théorique (61) (62).

Laissant hors de question l'intérêt pratique qu'il peut y avoir à rendre, par cet artifice, homogènes des lames primitivement maclées, je me suis attaché plutôt à observer comment survient la modification des macles.

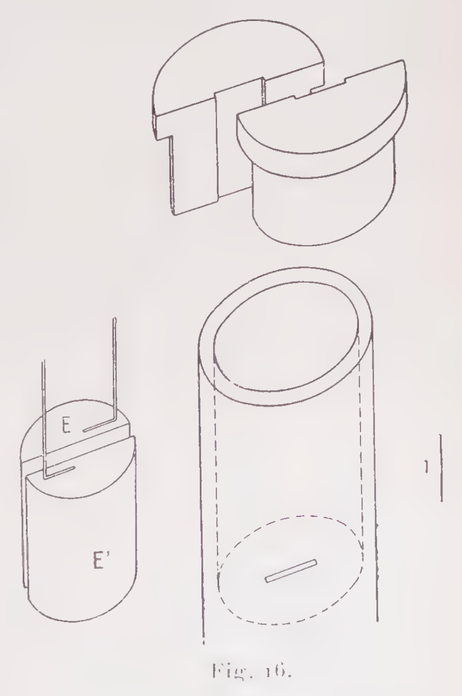


Fig. 16.

Mügge (37) avait constaté en 1907 des phénomènes de maclage mécanique, mais ses observations semblent n'avoir suscité aucune nouvelle entreprise jusqu'à mes recherches de 1938 sur les macles par traitement $\alpha\beta\alpha$, où je formais l'hypothèse que les tensions mécaniques internes étaient capables de provoquer l'orientation préférentielle des macles dans l'étendue d'une lame (41). La guerre interrompit mes recherches. Je les repris avec un premier dispositif de torsion, mais les résultats restèrent incertains jusqu'à la première publication de Wooster. Celui-ci obtenait le démaclage et dans certains cas au-dessous du point $\alpha\beta$. A condition de rester au-dessous de ce point, je pouvais à mon tour

observer le seul effet d'un effort mécanique imposé, affranchi des autres effets non contrôlés. Mon appareillage, qui ne s'inspirait pas de celui de Wooster, avait l'avantage de ne pas nécessiter, comme le sien, la mise sous torsion permanente. Décrivons-le sous les deux formes que je lui ai données :

L'échantillon, qui est une lame (30/10/1 mm.), est introduit dans un système de deux mâchoires laissant un degré de liberté, suivant l'angle de rotation autour du futur axe de torsion. La torsion de valeur voulue est commandée de l'extérieur du four par un dynamomètre à fil de torsion, à l'instant voulu ; elle peut être supprimée, si on le désire, aussitôt après. On voit sur la figure 16 le détail des pièces dont l'assemblage forme les deux mâchoires.

Tout l'appareil est en acier. Pour éviter le grippage à haute température des surfaces mobiles en contact, celles-ci sont polies et on interpose entre elles des lames minces de mica.

La deuxième forme est représentée sur les figures 17 et 18. C'est une modification de la première. L'appareil est en acier inoxydable. Les surfaces en contact sont travaillées avec plus de précision et le mica n'est plus conservé que sous forme de rondelles.

La mâchoire mobile A, qui est cette fois la mâchoire inférieure, est d'un seul morceau.

On peut, dans cet appareil, traiter des lames dont la longueur est comprise entre 30 et 45 mm. et la largeur entre 6 et 10 mm. L'épaisseur est toujours de 0,9 mm.

Electrodes isolées. — Dans le cas du premier appareil, il a été prévu de suivre pas à pas le traitement subi par l'échantillon, au moyen de l'évolution de ses fréquences de résonance piézoélectrique. A cet effet on ajoute à l'appareil deux électrodes, qui encadrent la lame au plus près sans toutefois la toucher, c'est-à-dire sans gêner sa torsion. On constate que dans ce montage la lame, bien que saisie en ses deux extrémités par les mâchoires du dispositif, répond encore aux fréquences de résonance des vibrations en épaisseur. La figure 16 représente en EE' ces électrodes. Ce sont des pièces d'acier inoxydable en forme de demi-cylindres. L'isolement est assuré par des lames de mica et par des traversées qui sont des tubes de silice.

J'ai réalisé l'expérience de démaclage sur un certain nombre d'échantillons se rapportant aux exemples dont la liste forme le tableau II. Comme il y a lieu de préciser chaque fois non seulement l'orientation du plan de la lame par rapport aux axes cristallographiques, mais encore, dans ce plan, l'orientation adoptée pour les côtés de la lame, il faut faire usage de la nomenclature complète introduite par les piézoélectriciens (convention Ire 1949) (24).

Je donne simultanément les dénominations habituelles des cristallographes, lorsqu'il s'agit d'un plan réticulaire, et celles du livre de Cady (convention Ire 1945).

TABLEAU II

Ire 1949	Lévy-Haüy		Cady	Démaclage
yzw — 38°13′	*p*	Zone *p*	R	direct
yxl — 38°13′	*p*		R	non
yzw — 49°			BT	direct
yxl — 49°			BT	non
yzw — 45°				direct
yxl — 45°				non
yzw + 38°13′	$e^{1/2}$	Zone $e^{1/2}$	*r*	inverse
yxl + 38°13′	$e^{1/2}$		*r*	non
yzw + 35°15′			AT	inverse
yxl + 35°15′			AT	non
yzw + 45°				inverse
yxl + 45°				non
xy	d^1		X	non
xz	d^1		X	non
yz	e^2		Y	non
yx	e^2		Y	non
zx	a^1		Z	non
zy	a^1		Z	non
xyt 45°	d^1		X	partiel
xzt 45°	d^1		X	partiel

La dernière colonne du tableau indique si le démaclage a réussi. Le mot « direct » indique que l'orientation primitive est conservée, le mot « inverse » que c'est l'orientation inverse qui apparaît. « Non » indique qu'il n'y a pas démaclage. Les deux derniers exemples ont montré un démaclage partiel. Tous ces résultats concernent des traitements qui ne dépassent pas le point de transformation. Le couple a été choisi égal à 300 g. × cm. (1).

Le démaclage est reconnu effectif par un examen *a posteriori* des lames traitées, cet examen se faisant par l'un des procédés décrits plus haut. Cela signifie que l'homogénéité est reconnue satisfaisante aussi bien par les effets astériques que par l'examen microscopique, ou les diagrammes de Laue. On remarque que les figures de diffraction ont la même netteté que pour une lame dont l'homogénéité est d'origine naturelle : (fig. 19), lame X avant traitement ; (fig. 20), la même lame X inversée par le traitement mécanique.

(1) Plusieurs des cas de démaclage ici envisagés sont différents de ceux étudiés par Wooster. Leur justification théorique fera l'objet d'une publication ultérieure.

Il arrive souvent que le démaclage laisse la lame non rigoureusement homogène, mais homogène sauf une marge fine bordant les grands côtés (marge régulière d'environ 1/10 mm.) et les petits côtés (marge moins régulière de quelques dixièmes de millimètre). Les figures 21 et 22 données plus loin en montrent des exemples. Je considère que dans ce cas encore on a le droit de dire que le démaclage a réussi.

Si alors on a soin de retailler la lame, en usant les côtés jusqu'à faire disparaître ces macles ultimes, on obtient un échantillon qui, à peu de choses près, a les dimensions de la lame primitive, mais qui cette fois est rigoureusement homogène. On constate, à ce moment-là, que les lames sont devenues capables d'entretenir un oscillateur, tandis qu'une lame maclée si peu que ce soit s'y refuse.

Les lames ont donc acquis, après ce traitement, un coefficient de surtension comparable à celui de lames naturellement homogènes. Ce dernier critérium d'homogénéité me paraît satisfaire une exigence plus poussée encore que les précédents.

Je donne deux photographies montrant le démaclage presque complet de lames BT :

Fig. 21. La macle A_6 formait à l'origine une plage traversant en écharpe la lame qui se trouvait ainsi divisée en deux parties. On voit encore, à titre de souvenir seulement, cette figure en gris clair sur le fond sombre de la lame, parce que, après le traitement mécanique, on a corrodé à nouveau la lame mais insuffisamment de façon que l'ancienne figure reste visible. La macle correspondante a disparu. Il n'y a plus comme macle que les seules bordures visibles en blanc le long des grands côtés. Cette bordure n'occupe pas d'ailleurs toute la longueur, elle s'arrête remarquablement aux anciennes frontières, plus un très petit segment sur l'un des côtés.

Fig. 22. La macle A_6 primitive forme des taches arrondies. Elle avait été provoquée artificiellement par un traitement thermique $\alpha\beta\alpha$. Après traitement mécanique, ces taches, bien qu'encore légèrement apparentes grâce au même procédé que dans le premier exemple, ne correspondent plus à la réalité des macles. Celles-ci se réduisent aux bordures le long des grands côtés et à des festons aux deux bouts (où étaient les mâchoires du dispositif de torsion).

Cas xyt *45° et* xzt *45°*. — Le démaclage partiel est tel que sur la grande face on obtient une région homogène, mais si on examine la tranche on s'aperçoit que la région homogénéisée traverse la lame avec des limites obliques.

Outre les lames homogènes au point de vue pouvoir rotatoire j'ai étudié des lames qui présentaient des macles optiques de faible importance.

On constate dans ce cas que la plage de signe optique opposé à celle de l'entourage prend une orientation inverse de lui, c'est-à-dire

que se forme le groupement d^1. De plus, la présence de la macle optique trouble souvent l'homogénéisation du voisinage.

Fig. 23-AT. Les macles optiques de forme nette se détachent en noir sur le fond de la lame qui est clair (groupement d_1). La lame est homogénéisée presque entièrement en AT inverse. Mais subsiste une tache gris foncé qui forme groupement A_6 avec la partie claire. On voit cette tache s'arrêter au contact d'une macle optique. Si on observe le détail, on remarque que le groupement a_1 est limité à une très faible partie de la frontière optique.

Fig. 24-X. Des macles optiques sont présentes aux deux bouts. La lame a été presque entièrement homogénéisée dans la partie centrale. Au voisinage des bouts, des groupements A_6 subsistent et accompagnent les macles optiques (fig. 24).

Expériences de demaclage conjugue avec un contrôle piézoelectrique. — Il s'agit d'expériences conduites avec le premier modèle d'appareil de torsion muni de ses électrodes qui permettent de connaître à tout instant la fréquence de résonance de la lame traitée.

J'ai pu ainsi montrer pour la première fois que le phénomène de démaclage est un phénomène quasi instantané.

Les conditions à remplir pour la lame, avant le traitement, sont les suivantes : la lame maclée selon le groupement A_6 doit donner une résonance nette caractéristique d'une des deux orientations de ce groupement. Ceci n'a lieu que si cette orientation prédomine c'est-à-dire si elle occupe une grande partie de la surface et sous forme de plages larges. Car, au contraire, une lame ayant une répartition de plages opposées à peu près également distribuées donnera en général un spectre de résonances faibles et serrées de sorte qu'il est difficile de les discerner et de les identifier. De plus nous faisons, entre ces deux orientations, choix de celle qui est destinée à s'inverser, autrement dit à se convertir en l'orientation opposée.

L'examen préalable de lames de mêmes dimensions et homogènes dans l'une ou dans l'autre des orientations, examen contrôlé par un calcul (8), a permis de reconnaître les fréquences caractéristiques de chacune des orientations.

L'expérience a été faite avec des lames de coupe BT et AT. La lame est choisie de façon que la majorité de sa surface soit en zone e^1', de façon à être inversée par le traitement. Autrement dit, s'il s'agit d'une lame BT, elle doit être en majorité BT inverse, s'il s'agit d'une lame AT elle doit être en majorité AT direct.

Les fréquences caractéristiques de ces diverses orientations sont calculées par la méthode indiquée par Cady (*loc. cit.*, p. 67).

Expérimentalement leur présence est vérifiée. On trouve, en outre, d'autres fréquences. Ainsi avec des lames BT d'épaisseur 0,9 mm., on trouve parmi les fréquences présentes : 1,96 et 2,86 Mc. Avec les lames BT inverse : 1,98 et 2,04.

Exemple. — L'opération porte sur une lame BT donnant la fréquence 2,04 Mc. J'assiste à l'évolution de cette fréquence avec la température, je repère la valeur atteinte aussitôt avant d'exercer la torsion : 1,98 à 480° C, j'applique la torsion (300 g. × cm.). Cette fréquence se maintient pendant quelques secondes, disparaît brusquement, et aussitôt apparaît la fréquence de BT direct (1,96 Mc.). Je supprime la torsion, et reviens à la température ordinaire en assistant à l'évolution de la fréquence de BT direct (à 20° C : 1,96 Mc.).

L'observation est particulièrement aisée si les fréquences en question sont choisies très voisines comme ci-dessus. Mais toute fréquence caractéristique convient pour ce contrôle. Ainsi j'ai assisté simultanément à l'apparition de la fréquence 2,86 Mc.

Avec les lames AT (épaisseur 1 mm.), j'ai assisté à la disparition de la fréquence 1,66 Mc. simultanée avec l'apparition de la fréquence 2,47 Mc.

L'observation telle qu'elle est faite ne permet pas de préciser la vitesse à laquelle se produit l'inversion A_6 qui réalise l'homogénéisation. Nous savons seulement qu'elle est trop grande pour être appréciée.

Nous sommes conduits à choisir entre deux hypothèses :

la transformation a lieu simultanément, ou successivement mais au hasard, en les différents points de la lame ;

la transformation se fait par contagion progressive à partir d'un germe ou à partir de l'ensemble de la surface frontière de macle jouant le rôle de germe. La vitesse, qui peut exprimer la variation finie de l'aire démaclée, est un nombre grand si l'on prend pour unité le centimètre carré par seconde.

La deuxième hypothèse semble la plus vraisemblable, si on remarque qu'il n'est pas possible d'obtenir d'inversion lorsque la lame, bien que choisie selon une coupe susceptible de cette inversion (coupe AT par exemple), ne présente pas déjà au départ une macle (plage AT inverse, dans cet exemple).

Ce résultat met en évidence le rôle de la surface de contact, où se localisent avec la différence d'énergie les tensions qui orientent le démaclage (7) (62).

La quasi-instantanéité du phénomène de démaclage est à mettre en regard des phénomènes de maclage mécanique (expérience classique sur la calcite ; figures de fissure (37) et figures de choc (65) sur le quartz) ; à mettre en regard également des phénomènes de discontinuité $\alpha\beta$. Les phénomènes de continuité $\alpha\beta$ s'interpréteraient au contraire mieux par l'hypothèse de vitesse de transformation lente.

Conclusions relatives à la deuxième partie. — L'ensemble des faits étudiés (formes des frontières de macles nées d'un traitement ther-

mique, conditions d'apparition du démaclage) impose, pour leur description, de faire appel au déplacement d'une surface à travers la masse du cristal.

A tout instant de la transformation la surface frontière de macle a une existence. Formée d'éléments en relation de contiguïté, cette surface se déforme ou se déplace en se conservant. Nous ne saisissons que l'étape finale de cette progression.

L'existence de la surface de discontinuité introduit, dans l'énergie interne du cristal, un terme supplémentaire qu'on peut appeler énergie de macle, proportionnel à la surface. Le coefficient de proportionnalité γ a la signification d'une constante capillaire : $U = \gamma S$.

Il est remarquable que l'on puisse parler de phénomènes quasi isotropes et même quasi fluides dans un solide. En effet, les contours de ces surfaces de groupement A_6, à l'échelle macroscopique ou même microscopique ordinaire, ne sont pas des plans mais des surfaces courbes dont l'orientation par rapport au cristal est indifférente ; et les formes apparues sont de même aspect, quelles que soient la coupe de la lame et, dans cette coupe, les directions de ses côtés. Elles sont conditionnées par la géométrie du contour.

Lorsqu'il s'agit du cas plus complexe avec superposition de macles optiques, on peut encore présenter les choses de façon simple en disant que les conditions aux limites comprennent outre les surfaces libres cristal-air, les surfaces limites de macles optiques qui jouent le même rôle.

A l'échelle moléculaire, le processus peut comporter aussi des efforts tangentiels ; mais à notre échelle, le phénomène (dont la figure finale est la traduction) ignore l'anisotropie du cristal, et il suffit de supposer le jeu de pressions normales à la surface.

Bien entendu, ceci ne contredit pas le principe de symétrie, qui accepte que la symétrie de la cause soit inférieure à celle de l'effet.

L'équilibre tend au minimum d'énergie, donc au minimum de la somme $\Sigma\gamma_i S_i$, étendue à toutes les surfaces.

Problème impossible à résoudre actuellement, puisqu'on ne connaît pas la valeur des constantes γ_i. Mais il est évident que cette somme diminue, si l'on réduit le nombre et l'étendue des surfaces.

C'est vraisemblablement ce qui fait que les surfaces de macles adoptent comme contour les surfaces libres de la lame, et qu'elles s'appuient sur les sommets.

C'est au même phénomène que je fais appel pour expliquer les particularités de l'affrontement des surfaces de transformation avec les surfaces frontières optiques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

J'ai étudié le quartz entre la température ordinaire et 700° C, et cela par deux sortes de techniques : l'une purement électrique consiste dans la mesure de la constante diélectrique, l'autre, qui revêt des formes diverses, enregistre les transformations de macles au sein du monocristal.

Les méthodes de mesure de constante diélectrique en HF sont actuellement arrivées à un degré de précision satisfaisant ; la borne rencontrée pour les solides tient à la limitation des dimensions et à la définition de la température.

Le montage que j'ai utilisé présentait par rapport à celui des auteurs antérieurs une plus grande sensibilité, que j'attribue :

1) à l'emploi d'un condensateur variable de construction mécanique soignée ;

2) à l'emploi d'une méthode de détection des battements visuelle et non acoustique ;

3) à l'emploi d'un oscillateur dont les caractéristiques étaient choisies de façon à le rendre très sensible aux variations de la capacité à étudier.

Simultanément, la condition 3) s'est trouvée réduire beaucoup le champ d'investigation en température, à cause de perturbations qu'apporte la conductibilité du quartz. C'est ainsi que les lames perpendiculaires à l'axe ont montré à partir de 300°-400° C une conductibilité qui excédait les limites d'emploi de mon montage. La sensibilité de la méthode a permis de préciser le mode d'apparition de la transformation αβ, qui n'est pas le même à l'aller et au retour. Les résultats sur ce sujet sont nouveaux, et je donne pour la première fois une estimation de la discontinuité de constante diélectrique ; je la compare à la variation connue de l'indice de réfraction.

Pour ce qui est de la variation avec la température, le sens de l'effet est opposé à celui que présente l'indice optique. Le phénomène qui préside à cette variation est alors non plus la variation de densité, mais une évolution dipolaire ou ionique.

Enfin l'observation du cas où il y a passage continu αβ soulève des questions qui demandent, pour être traitées, des recherches complémentaires du genre de celles qui forment la deuxième partie de ce travail.

La transformation αβ est étudiée cette fois en observant la modification des macles électriques provoquée par un traitement thermique aller et retour avec pénétration dans le domaine β.

J'ai étudié également la modification mécanique des macles à tem-

pérature inférieure au point $\alpha\beta$, et montré que l'inversion est quasi instantanée.

De l'ensemble des résultats, je propose de tirer la conclusion que la transformation a lieu par glissement d'une surface de contact de macle.

Pour terminer, je noterai parmi les problèmes soulevés au cours de cette étude et dont la résolution future apparaît comme devoir apporter un complément utile :

l'examen des lames perpendiculaires à l'axe,

l'identification des dipôles ou ions responsables probables de l'évolution de la constante diélectrique avec la température,

la mesure de la vitesse de transformation et de la vitesse de démaclage, qui sont sans doute distinctes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Atanasoff et Kammer. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 97.
2. Bedeau. — *Cours élémentaire de TSF*, Paris, 1937.
3. Bedeau. — Cong. Int. d'Elec., Paris, 1932.
4. Beauvilain. — *Thèse Paris*, 1935.
5. Bragg et Gibbs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A **109**, 405.
6. Brillouin. — *C. R.*, 1911, **153**, 240.
7. Buerger. — *The Am. Mineral.*, 1945, **30**, 469.
8. Cady. — *Piezoelectricity*, New-York, 1946.
9. Curie (J.). — *Thèse Paris*, 1888.
10. Curie (J.). — *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **18**, 203.
11. Curie (J.) et Campan. — *C. R.*, 1902, **134**, 1295.
12. Darmois et Radmanèche. — *J. Phys. et le Rad.*, 1936, **7**, 16 S.
13. Dehlinger. — *Zeit. f. Phys.*, 1937, **105**, 21.
14. Dieterich. — *Ann. der Physik*, 1926, **81**, 523.
15. Drummond. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **153**, 318.
16. Eucken et Büchner. — *Z. Phys. Chem.* (B), 1934, **27**, 321.
17. Falkenhagen. — *Phys. Z.*, 1938, **39**, 806.
18. Gagnebin. — *Arch. Sc. Phys.*, 1924, **4**, 161.
19. Gaudefroy. — *Bull. Soc. Franc. Min.*, 1933, **56**, 5.
20. Gibbs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **107**, 561.
21. Gibbs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **110**, 443.
22. Gramont. — *Recherches sur le quartz piézoélectrique*, Paris, 1935.
23. International critical tables. — 1re éd., New-York, 1928.
24. Ire. — *Proc.* Ire, 1949, **37**, 1378.
25. Jatkar et Jyengar. — *Ind. J. of Phys.*, 1949, **23**, 145.
26. Jay. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, A **142**, 237.
27. Jones. — *Rep. on Prog. in Phys.*, 1948-1949, **12**, 133.
28. Kamerling et Smyth. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 462.
29. Keller et Lehmann. — *Z. f. Physik*, 1933, **85**, 253.
30. Köning. — *Ann. der Physik*, 1880, **9**, 394.

31. LANDOLT BÖRNSTEIN TABELLEN. — 5e éd., 1927.
32. MALLEMAN (DE). — *Colloque CNRS*, nº 19, 1949.
33. MANNING et BELL. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1940, **12**, 215.
34. MASON. — *Bell. Syst. T. J.*, 1934, **13**, 405.
35. MEISSNER. — *Proc.* IRE, 1927, **15**, 281.
36. MOURADOFF-FOUQUET. — *Thèse Paris*, 1949.
37. MUGGE. — *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Festband, 1907, 181.
38. NAKAMURA. — *Sc. Rep. Tokohu Univ.*, 1933, **22**, 615.
39. NAKAMURA. — *Sc. Rep. Tokohu Univ.*, 1936, **25**, 590.
40. PAN TCHENG KAO. — *Réunions Inst. Opt.*, 1931, 30.
41. PÉREZ. — *C. R.*, 1939, **209**, 173.
42. PERRIER et MANDROT (DE). — *C. R.*, 1922, **175**, 622 et 1006.
43. RAHIMI. — *Thèse Paris*, 1937.
44. RAHIMI. — *J. Phys. et le Rad.*, 1938, **9**, 291.
45. RAMAN et NEGUNGADI. — *Nature*, 1940, 147.
46. REINKOBER. — *Ann. der Physik*, 1911, **34**, 343.
47. RICHARDSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **107**, 101.
48. SAEGUSA. — *Sc. Rep. Tokohu Univ.*, 1921, **10**, 101.
49. SAEGUSA et SHIMIZU. — *Nature*, 1931, **128**, 835.
50. SCHAEFER. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 495.
51. SCHMIDT. — *Ann. der Physik*, 1902, **9**, 919.
52. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 481.
53. SMYTH et HITCHCOCK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4631.
54. SOSMAN. — *The Properties of Silica*, New-York, 1927.
55. STEINWEHR. — *Z. f. Krist.*, 1938.
56. TAMMANN et BOEHME. — *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **197**, 1.
57. TERMAN. — *Radio Engineers Handbook*, New-York, 1945.
58. VAN VLECK. — *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
59. VIGOUREUX et WEBB. — *Principles of Electric and Magnetic Measurements*, London, 1947.
60. WARBURG et TEGETMEIER. — *Wied. Ann.*, 1888, **35**, 455.
61. WOOSTER (W. A.) et WOOSTER (N.). — *Nature*, 1946, **157**, 405.
62. WOOSTER. — *Nature*, 1947, **159**, 94.
63. ZINSERLING. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1941, **33**, 365 et 368.
64. ZINSERLING et LAEMMLEIN. — *C. R. Ac. Sc. URSS*, 1941, **33**, 419.
65. ZINSERLING et SCHUBNIKOW. — *Z. f. Krist.*, 1932, **83**, 243.
66. THOMAS. — *J. Phys. Chem.* (B), 1931, **35**, 2103.
67. GRAFFUNDER et WEBER. — *Ann. der Physik*, 1931, **9**, 887.
68. MANDROT (DE). — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 579.

CALCUL DE L'ERREUR D'ENREGISTREMENT D'UN GALVANOMÈTRE A CADRE PARCOURU PAR UN COURANT D'INTENSITÉ VARIABLE

Par Roger LEGROS

SOMMAIRE. — L'auteur étudie la variation, en fonction du temps, de la déviation du cadre d'un appareil de mesures du type Desprez-d'Arsonval lorsque le courant est variable. Il montre que, par suite de l'inertie et de l'amortissement du cadre, la déviation n'est pas à tout instant proportionnelle au courant et qu'il en résulte une erreur de lecture ou d'enregistrement. Cette erreur est fonction d'une part de deux grandeurs caractéristiques du galvanomètre (sa période T_0 d'oscillation libre et son amortissement), d'autre part de la loi de variation du courant.

Il envisage deux types de variation du courant en fonction du temps : dans le premier le courant est supposé tout d'abord constant, i_0, pendant un temps assez long pour que la déviation soit fixe, puis à partir d'un instant pris comme origine, il varie linéairement en fonction du temps. L'erreur d'enregistrement peut être mise sous la forme d'une fonction dans laquelle la variable indépendante est un « temps réduit » $\tau = t/T_0$, l'unité de temps étant la période d'oscillation du cadre, sans amortissement. L'erreur relative dépend également de deux paramètres indépendants l'un de l'autre : l'un, A, est l'inverse de la variation relative du courant à l'instant initial, pendant l'unité de temps réduit : $1/A = (\Delta i/i_0)/\Delta\tau$, et l'autre, d, caractérise l'amortissement des oscillations du cadre ($d = 0$ à l'amortissement nul et $d = 2$ à l'amortissement critique). Pour ce premier type de variation du courant, l'auteur étudie séparément le cas où, à partir de l'instant initial, le courant croît, et le cas où le courant décroît. Il montre que, pour un courant croissant, l'erreur relative, nulle à l'instant zéro, croît tout d'abord proportionnellement au temps, passe par un maximum lorsque t est de l'ordre de T_0, puis décroît en présentant éventuellement (selon le degré d'amortissement de l'équipage mobile) un ou plusieurs maxima secondaires. Un tableau donne les valeurs du maximum principal pour cinq valeurs de « d » (entre 0 et 2) et douze valeurs de A (entre 0 et 200).

La variation de l'erreur, en fonction du temps, se présente d'une façon nettement différente dans le cas où le courant décroît à partir de l'instant initial ; elle est, en effet, toujours infinie lorsque le courant s'annule : des réseaux de courbes donnent les variations de l'erreur relative en fonction de τ pour diverses valeurs du coefficient d'amortissement d, chaque réseau

de courbes étant tracé avec huit valeurs du paramètre A. L'auteur donne des exemples numériques d'utilisation des résultats obtenus : calcul des taux maxima de variation du courant pour que l'erreur reste inférieure à des valeurs données et inversement calcul des erreurs dans des conditions connues en ce qui concerne le courant, sa variation et les caractéristiques du galvanomètre.

Un des résultats les plus intéressants, du moins pour le type envisagé de la variation du courant en fonction du temps, réside en ce que les erreurs d'enregistrement diminuent toujours en même temps que l'amortissement de l'équipage mobile : elles sont maxima à l'amortissement critique et minima à l'amortissement nul.

Dans le second type de variation du courant qui a été étudié, le courant est supposé varier tout d'abord linéairement en fonction du temps, pour conserver une valeur constante à partir de l'instant zéro. Moyennant une hypothèse sur le temps pendant lequel s'effectue la variation du courant aux instants négatifs, l'erreur d'enregistrement est mise sous une forme simple et un réseau de courbes est donné, permettant de calculer cette erreur en fonction du temps, pour plusieurs valeurs du coefficient d'amortissement de l'équipage mobile du galvanomètre. Pour ce type de variation du courant en fonction du temps, l'avantage revient cette fois aux grands amortissements, du moins après un temps qui n'excède jamais T_0, période d'oscillation sans amortissement.

I. — Introduction.

Le problème s'est posé à nous de réaliser un fréquencemètre-enregistreur, par l'association d'un fréquencemètre (dont nous avons donné précédemment le principe ainsi que plusieurs études relatives à son fonctionnement) et d'un milliampèremètre-enregistreur.

Nous avons, dans une publication parue récemment dans cette Revue [1], rappelé avec quelques détails le principe et le fonctionnement du fréquencemètre ; nous rappellerons donc simplement qu'un condensateur de capacité C est chargé par une source de tension continue E à travers une résistance R et le milliampèremètre de mesure mA. Un thyratron connecté aux bornes du condensateur, permet de décharger très rapidement le condensateur à la fréquence f de la tension périodique étudiée. Si Vr est la tension résiduelle aux bornes de C à la fin de chaque décharge, le courant instantané traversant le milliampèremètre a pour expression, en première approximation :

$$j = I_M . e^{-t/R.C} \quad \text{où} \quad I_M = (E - Vr)/R \tag{1}$$

(1) Roger Legros. Utilisation d'un galvanomètre à cadre pour la mesure du courant moyen de charge d'un condensateur déchargé périodiquement.

et le courant moyen $\overline{j}$ à la fréquence f :

(2) $$\overline{j} = n \, . \, I_M . (1 - e^{-1/n}) \qquad \text{avec} \qquad n = R.C.f.$$

Le milliampèremètre est donc traversé par un courant périodique de fréquence f et l'expression (2) montre que l'on peut déduire la valeur de f de la lecture du milliampèremètre, à condition toutefois que l'oscillation effectuée par le cadre, soumis à un couple périodique, ait une amplitude suffisamment faible pour ne pas gêner les lectures. C'était l'objet de la précédente publication de rechercher les conditions dans lesquelles il faut se placer pour qu'il en soit ainsi : nous avons montré qu'il faut que le rapport de la fréquence minima mesurée F_m à la fréquence d'oscillation libre du cadre sans amortissement, F_0, soit supérieure à une valeur dont nous avons donné l'expression pour les différents cas qui peuvent se présenter.

Cette condition étant supposée réalisée, on peut admettre que tout se passe comme si le cadre était traversé par un courant *continu* d'intensité i égale à l'intensité moyenne $\overline{j}$.

Si nous supposons maintenant que la fréquence f mesurée n'est pas constante, le courant traversant le milliampèremètre, compté à partir de l'instant du début de chaque nouvelle charge, est toujours donné par l'expression (1), mais la période $T = 1/f$ n'est plus constante. En toute rigueur, il faudrait donc, pour déterminer dans ce cas le mouvement du cadre du milliampèremètre, résoudre l'équation différentielle de ce mouvement pour chacune des périodes de charge, périodes légèrement différentes les unes des autres. Un tel calcul serait évidemment inextricable ; aussi procéderons-nous différemment : nous admettrons que le cadre du milliampèremètre est traversé par un courant d'intensité i égale à l'intensité moyenne $\overline{j}$, la valeur de cette dernière étant toujours donnée par l'expression (2), même dans le cas où f est variable.

En ce qui concerne le fréquencemètre, les résultats que nous obtiendrons ne seront valables que dans le cas où chaque période de charge n'est que peu différente de la précédente, c'est-à-dire dans le cas où la variation relative de fréquence $\Delta f/f$ est faible ; ils s'appliqueront par contre sans restriction au cas plus général de tout appareil à cadre mobile à déviation proportionnelle au courant, c'est-à-dire à la plupart des appareils utilisés pour la mesure du courant continu.

Le problème que nous nous sommes posé n'est pas dénué d'intérêt du fait qu'il apparaît une nouvelle erreur de mesure par suite de la variation du courant, erreur due à l'inertie de l'équipage mobile. Nous nous sommes proposé de calculer cette erreur dans le cas d'un appareil de mesure du type « galvanomètre Deprez-d'Arsonval »,

pour deux types simples de variation du courant. Même dans ces conditions, les calculs sont relativement longs car, en dehors de sa sensibilité — grandeur qui n'intervient pas ici — un galvanomètre est caractérisé par deux constantes indépendantes : sa période et son amortissement, ce qui oblige au calcul de multiples tableaux de valeurs.

II. — Hypothèses.

Nous supposerons, ce qui est suffisamment vérifié pour les appareils à courant continu de bonne construction, que la déviation θ du cadre est régie par l'équation différentielle classique :

$$\text{(3)} \qquad I.\frac{d^2\theta}{dt^2} + F.\frac{d\theta}{dt} + C.\theta = k.i.$$

S'il s'agit d'un appareil à aiguille, nous admettrons qu'elle est parfaitement rigide, c'est-à-dire qu'elle ne subit aucune flexion par suite de son élasticité pendant la rotation du cadre.

Si l'appareil est enregistreur à aiguille, enfin, les frottements solides seront supposés nuls.

PREMIER TYPE DE VARIATION DU COURANT EN FONCTION DU TEMPS

III. — Calcul du mouvement du cadre et de l'expression de l'erreur d'enregistrement.

1. Variation du courant en fonction du temps. — Nous supposons (fig. 1) qu'aux instants négatifs l'intensité i du courant est constante, égale à i_0, et qu'aux instants positifs elle varie linéairement [1] :

$$\text{(4)} \qquad \begin{cases} i = i_0 & \text{à} \quad t < 0 \\ i = i_0 + a.t & \text{à} \quad t > 0. \end{cases}$$

[1] Il résulte de cette hypothèse une discontinuité dans la variation du courant, discontinuité qu'il est évidemment impossible de réaliser pratiquement, et qui est remplacée en fait par une variation continue au voisinage de $t = 0$. Il est cependant certain qu'on satisfera aux conditions mathématiques énoncées si la durée de cette variation parasite est très courte devant la période T_0 d'oscillation libre de l'équipage mobile (par ex. inférieure à $T_0/100$).

2. Calcul du mouvement du cadre. — Aux instants négatifs, la déviation est stationnaire, égale à θ_0 :

(5) $$\theta_0 = \frac{k}{C} \cdot i_0.$$

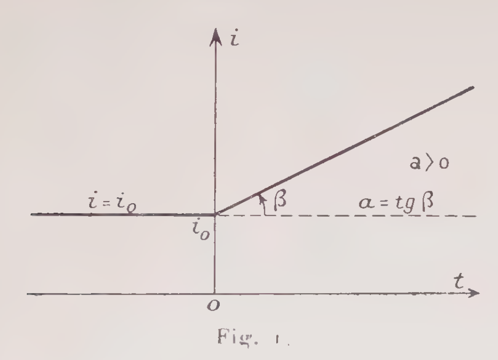


Fig. 1.

Aux instants positifs, θ est la solution de l'équation différentielle (3) :

(3′) $$I \cdot \frac{d^2\theta}{dt^2} + F \cdot \frac{d\theta}{dt} + C\ \theta = k \cdot i = k(i_0 + at)$$

les conditions initiales du mouvement étant :

(6) $$(\theta)_0 = \theta_0 = k \cdot i_0/C \quad \text{et} \quad (d\theta/dt)_0 = 0.$$

Soient θ_p et θ_g les solutions particulière et générale de (3′), respectivement avec et sans second membre. On a :

(7) $$\theta_p = \frac{k}{C}(i_0 + at) - \frac{kFa}{C^2}.$$

La forme de θ_g dépend de l'amortissement. Pratiquement, deux cas seulement sont à considérer : celui où $F^2 < 4 . IC$ (mouvement oscillant), et celui où $F^2 = 4\ IC$ (amortissement critique). On sait, en effet, qu'on n'utilise jamais, dans les appareils de mesure, d'amortissement supérieur à l'amortissement critique.

a) *Cas du mouvement oscillant* ($F^2 < 4 . IC$). — On a :

(8) $$\theta_g = \theta'_g \cdot e^{-\alpha t} \cdot \sin(\eta t + \varphi)$$

avec :

(9) $$\alpha = F/2 . I \quad \text{et} \quad \eta = \frac{C}{I} - \frac{F^2}{4 . I^2}$$

que nous écrirons :

(10) $$\eta^2 = \eta_0^2\left(1 - \frac{F^2}{4CI}\right) = \eta_0^2\left(1 - \frac{d^2}{4}\right) \quad \text{avec} \quad \eta_0^2 = \frac{C}{I} \quad \text{et} \quad d^2 = \frac{F^2}{IC}.$$

On peut noter que :

$$(11) \qquad d = \frac{F}{\sqrt{IC}} = \frac{F}{I.\eta_0} = 2.\frac{\alpha}{\eta_0} = \frac{F}{C}.\eta_0.$$

« d » est toujours positif et ne peut varier qu'entre zéro et 2 (zéro à l'amortissement nul, 2 à l'amortissement critique).

Les constantes θ'_g et φ sont déterminées par les conditions initiales (6) en tenant compte de $\theta_p(\theta = \theta_p + \theta_g)$. On obtient :

$$(12) \qquad \theta'_g = \frac{ka}{C\eta} \qquad \text{et} \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{d}{\frac{d^2}{2} - 1}\sqrt{1 - \frac{d^2}{4}}.$$

φ varie entre π (pour $d = 0$) et zéro (pour $d = 2$). L'expression complète du mouvement du cadre est donc :

$$(13) \qquad \theta = \frac{k}{C}(i_0 + at) - \frac{kFa}{C^2} + \frac{ka}{C\eta}.e^{-\frac{d\eta_0}{2}.t}.\sin(\eta t + \varphi).$$

La figure 2 représente schématiquement le mouvement du cadre dans le cas d'un courant croissant.

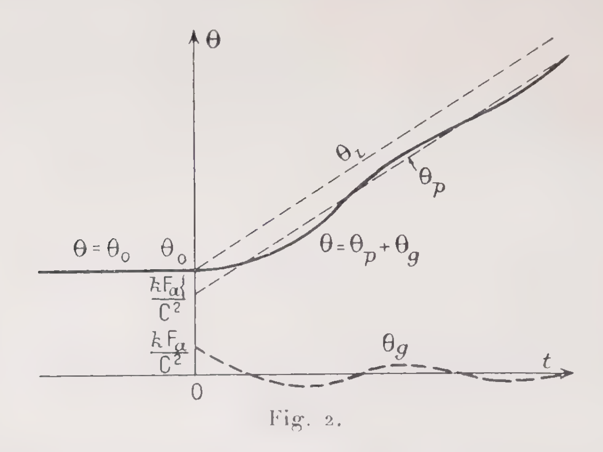


Fig. 2.

3. **Définition du mouvement idéal du cadre et expression de l'erreur d'enregistrement.** — Si l'équipage de mesure ne possédait ni inertie, ni amortissement ($I = F = 0$, ou η infini et $d = 0$), il suivrait exactement les variations du courant. On peut donc définir le *mouvement idéal* θ_i par l'expression :

$$(14) \qquad \theta_i = \frac{k}{C}(i_0 + at).$$

Sauf dans le cas de l'amortissement nul, l'oscillation amortie représentée par θ_g peut être négligée au bout d'un certain temps et

le mouvement se réduit à θ_p (voir fig. 2), soit, en tenant compte de (14) :

(15) $$\theta = \theta_p = \theta_i - \frac{k.F.a}{C^2}.$$

Cette expression montre que, dans le cas d'un courant croissant, par exemple (« a » positif), le mouvement du cadre se déduit du mouvement idéal, lorsque le régime oscillant a disparu, par un simple décalage en arrière de la quantité kFa/C^2, proportionnel d'une part au coefficient d'amortissement F, d'autre part au taux de croissance « a » du courant. Cette « traînée » augmente donc avec l'amortissement ; elle est maxima à l'amortissement critique.

On voit ainsi que, si le mouvement oscillant représenté par θ_g n'existait pas, il serait avantageux de réduire le plus possible l'amortissement de l'équipage mobile. Mais la présence de θ_g ne permet pas de maintenir *a priori* cette conclusion. Tout ce que l'on peut dire est qu'après un temps d'autant plus long que l'amortissement est plus faible, l'erreur d'enregistrement peut être caractérisée par la différence $\theta - \theta_i = -kFa/C^2$. Pendant la période transitoire durant laquelle on ne peut pas négliger θ_g on peut encore caractériser l'erreur par la différence $\theta - \theta_i$ (erreur absolue), ou mieux par l'erreur relative (évaluée en centièmes) :

(16) $$R_1 = 100 . \frac{\theta - \theta_i}{\theta_i}$$

qui est égale, en tenant compte des expressions déjà obtenues, à :

(17) $$R_1 = -\frac{15.9}{\sqrt{1 - d^2/4}} \cdot \frac{d\sqrt{1 - d^2/4} - e^{-\pi d\tau}.\sin\left(2\pi\tau\sqrt{1 - d^2/4} + \varphi\right)}{\tau + A}$$

ou encore :

$$R_1 = -\frac{N_1}{\tau - A}$$

avec :

(18) $$N_1 = 15,9\,\frac{d\sqrt{1 - d^2/4} - e^{-\pi d\tau}.\sin\left(2\pi\tau\sqrt{1 - d^2/4} + \varphi\right)}{\sqrt{1 - d^2/4}}$$

en posant :

(19) $$\tau = \frac{t}{T_0} \qquad \text{et} \qquad A = \frac{t_i}{a.T_0}$$

T_0 étant la période d'oscillation libre, sans amortissement, de l'équipage mobile. τ et A sont des nombres, sans dimension. L'angle φ est donné par l'expression (12).

b) *Cas de l'amortissement critique* ($F^2 = 4.I.C$). — L'expression de l'erreur relative dans ce cas, soit R_{1C}, s'obtient à partir de l'expression générale (17) en posant $d = 2 - \varepsilon$, en prenant les dévelop-

pements limités à un ou deux termes des expressions qui s'annulent pour $d = 2$, puis en faisant tendre ε vers zéro. On obtient ainsi :

$$(20) \qquad R_{1.C} = -31{,}8 \, . \, \frac{1 - (1 + \pi . \tau) . e^{-2\pi\tau}}{\tau + A} = - \frac{N_{1C}}{\tau + A}$$

avec :

$$(21) \qquad N_{1C} = 31{,}8[1 - (1 + \pi\tau) . e^{-2\pi\tau}].$$

Il nous faut donc étudier les expressions (17) et (20). Nous prendrons τ comme variable et A comme paramètre. Nous supposerons tout d'abord A positif, ce qui correspond au cas d'un courant *croissant* à partir de l'instant initial $t = 0$; nous envisagerons ensuite le cas, assez différent, où A est négatif.

Nous allons considérer tout d'abord l'expression (20) relative à l'amortissement critique.

IV. — Variation de l'erreur d'enregistrement dans le cas d'un courant d'intensité croissante. Amortissement critique.

Les courbes de la figure 3 représentent les variations de $R_{1.C}$ lorsque τ varie entre 10^{-2} et 10^{2}, pour douze valeurs de A, comprises entre zéro et 200.

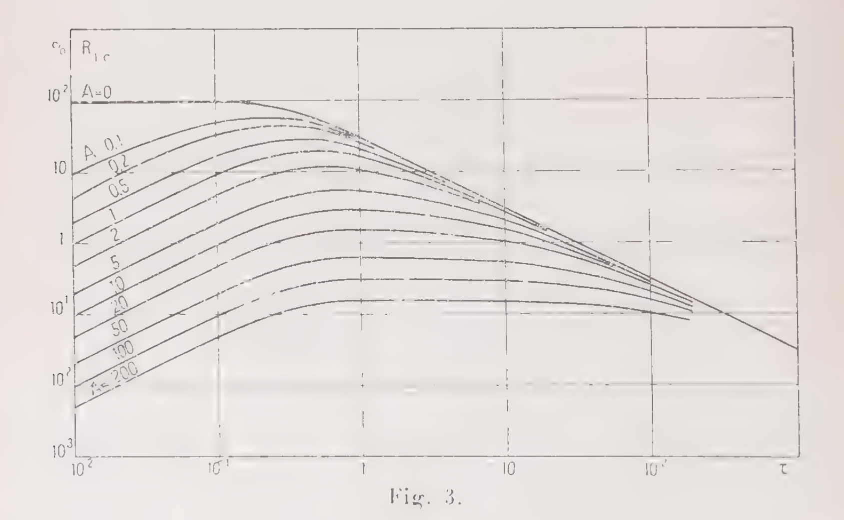


Fig. 3.

L'erreur relative est toujours nulle pour $\tau = 0$ (sauf pour $A = 0$, auquel cas $R_{1.C} = 100$ o/o) ; en effet à $t = 0$ la position réelle du cadre coïncide avec la position idéale ($\theta = \theta_i$). L'erreur croît ensuite proportionnellement à τ ($R_{1.C} \simeq -100.\tau/A$ lorsque $\tau \ll A$ d'une part et $\tau < 0,1$ d'autre part), passe par un maximum $(R_{1.C})_M$ d'autant plus faible que A est plus grand, égal à $-31,8/A$ lorsque A est supérieur à 10. La figure 4 donne les variations de $(R_{1.C})_M$ et les valeurs correspondantes $\tau_{M.C}$ de τ en fonction de A. Enfin, lorsque A est négligeable devant τ, on a $R_{1.C} = -31,8/\tau$.

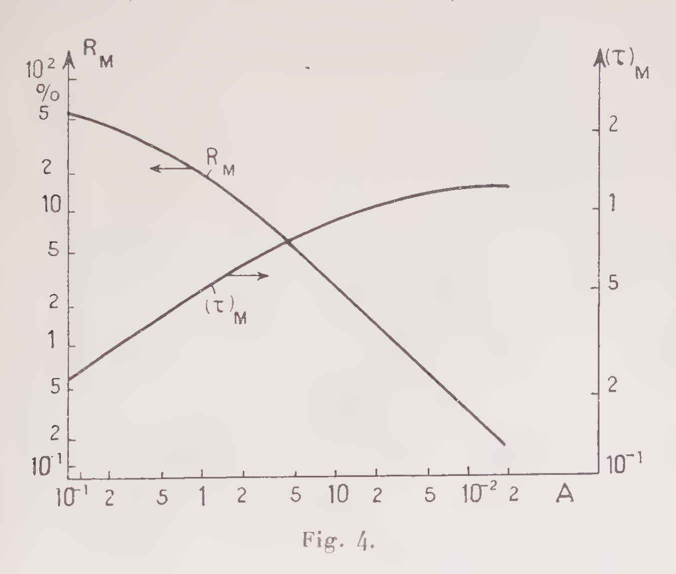


Fig. 4.

Ces résultats sont instructifs. Ils montrent que, dans le cas de l'amortissement critique, si l'on tolère par exemple une erreur maxima de 1 o/o, on doit prendre A supérieur ou égal à 30. Soit $A = 30$ et prenons le cas d'un appareil de mesures dont la graduation comporte 100 divisions ; admettons que le courant initial i_0 corresponde à une déviation de 20 divisions. Nous devons avoir $A = i_0/aT_0 = 30$, soit $a = 2/3T_0$. Si $T_0 = 1$ sec., $a = 2/3$ de division/seconde. Il faudra donc $80.3/2 = 120$ sec., soit 2 mn. pour atteindre le courant correspondant à la déviation totale. Si la déviation initiale n'avait été que de 10 divisions, le taux de croissance « a » du courant n'aurait pu être que de 1/3 de division/seconde, pour la même erreur relative maxima de 1 o/o, et la déviation maxima n'aurait été obtenue qu'après 4 mn. 30 sec.

On voit ainsi que si le courant ne varie pas très lentement, les erreurs d'enregistrement peuvent être considérables.

V. — Erreur d'enregistrement dans le cas d'un courant d'intensité croissante. Amortissement non critique ($d < 2$).

1. Variations de l'erreur relative d'enregistrement. — Nous avons également calculé un certain nombre de valeurs de l'erreur relative R_1 dans le cas de l'amortissement non critique ($d < 2$).

Le sinus figurant dans l'expression (18) indique que les courbes $R_1(\tau)$ présentent des ondulations dont la période est égale à

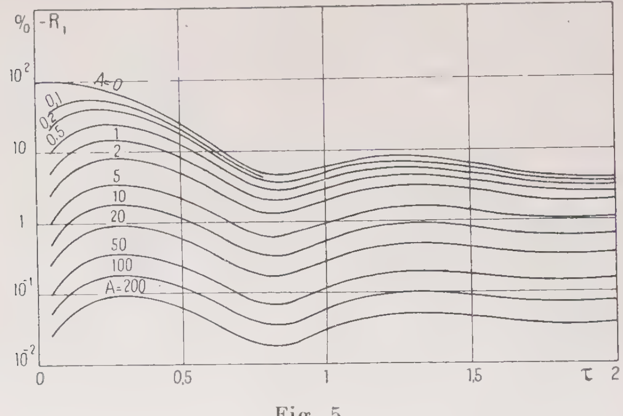


Fig. 5.

$1/\sqrt{1 - d^2/4}$ environ. Il est donc impossible, dans ce cas, d'utiliser une échelle logarithmique des abscisses, comme nous l'avons fait dans le cas de l'amortissement critique, puisque la courbe possède une sorte de périodicité, ce qui impose l'emploi d'une échelle linéaire. Il en résulte qu'il est difficile d'étudier la variation de R_1 dans un domaine étendu de valeurs de τ. A titre d'exemple nous donnons (fig. 5) les variations de R_1 pour $d = 0,5$ et les 12 valeurs déjà utilisées de A. Nous avons fait varier entre 0 et 2 seulement, malgré cela le tracé de ces courbes a nécessité le calcul de plus de 250 valeurs de R_1.

2. Valeurs maxima de l'erreur relative. — Remarquons que, dans la majorité des cas, il n'est pas nécessaire de connaître la variation complète de R_1 car l'erreur relative passe toujours par un maximum $(R_1)_M$ pour une valeur assez faible de τ, puis diminue en présentant un nombre plus ou moins grand d'ondulations secondaires

d'amplitudes maxima décroissantes. Il suffit donc de connaître la valeur $(R_1)_M$ du maximum principal de chaque courbe. Nous avons calculé ces valeurs pour quatre valeurs de « d » et douze valeurs de A. Le tableau I résume les résultats obtenus (nous y avons fait figurer également les valeurs de $(R_{1c})_M$ correspondant à l'amortissement critique).

Tableau I

Valeurs des erreurs relatives maxima $(R_1)_M$ pour différents amortissements et diverses valeurs du paramètre A (les erreurs sont évaluées en centièmes).

d \ A	0	0,1	0,2	0,5	1	2	3	10	20	50	100	200
0	100	51,5	38	21,5	12,5	7	3	1,6	0,8	0,32	0,16	0,08
0,5	100	52	39	23	13,5	8	3,5	1,8	0,9	0,36	0,18	0,09
1	100	54,5	41,5	25	15,5	9	4	2	1	0,41	0,21	0,10
$\sqrt{2}$	100	55,5	42,5	26,5	17	10	4,9	2,3	1,2	0,48	0,24	0,12
2	100	57	45	29	19	11,5	5,5	3	1,5	0,62	0,31	0,16

On constate que, quelle que soit la valeur de A (sauf $A = 0$), la valeur maxima de l'erreur relative croît en même temps que « d », donc que l'amortissement. Il est donc avantageux, pour le type de variation du courant que nous avons envisagé, de réduire le plus possible l'amortissement. Nous avons vu que, dans le cas de l'amortissement critique, il faut prendre A supérieur ou égal à 30 pour que $(R_1)_M$ soit inférieur à 1 o/o. Pratiquement, l'amortissement des appareils de mesure à cadre mobile est tel que « d » est presque toujours compris entre 1,2 et 1,4. Soit $d = 1,3$; on trouve alors que pour obtenir la même précision des mesures, soit $(R_1)_M \leq 1$ o/o qu'à l'amortissement critique, il suffit de prendre A supérieur ou égal à 22 au lieu de 30. Si l'amortissement était nul, il suffirait que A soit supérieur à 16, ce qui correspond, toutes choses égales d'ailleurs, à un taux de variation du courant deux fois plus grand.

3. Comparaison des enregistrements d'un même courant à l'amortissement nul et à l'amortissement critique. — On peut retrouver d'une façon plus directe le résultat précédent. Soit θ_n et θ_c les mouvements à l'amortissement nul et à l'amortissement critique. On calcule aisément, à partir de l'expression (13) que :

(22) $\theta_n = \theta -$ [illegible]

et :

$$(23) \qquad \theta_c = \theta_i - 2\frac{ka}{C}\sqrt{\frac{I}{C}} - 2\frac{ka}{C}\sqrt{\frac{I}{C}}\left(1 + \frac{t}{2}\sqrt{\frac{I}{C}}\right).e^{-t\sqrt{\frac{C}{I}}}.$$

Ces deux mouvements sont représentés sur la figure 6.

Soit t_A l'instant à partir duquel le troisième terme de θ_c est négligeable devant les deux premiers et envisageons les erreurs absolues E_n et E_c pour $t > t_A$. Nous avons :

$E_c = -2\frac{ka}{C}\sqrt{\frac{I}{C}}$ et la valeur maxima de E_n est $(E_n) = \frac{ka}{C}\sqrt{\frac{I}{C}} = -E_c/2$.

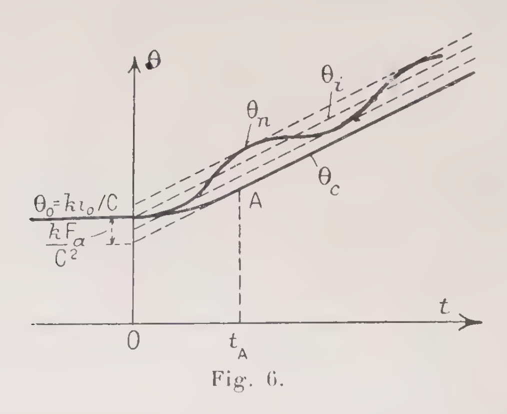


Fig. 6.

4. **Simplification de l'expression générale de R_1.** — Nous avons déjà noté que, sauf dans le cas de l'amortissement nul ($d = 0$), le mouvement oscillant amorti du cadre (solution θ_g) peut être négligé après un certain temps. L'expression générale (17) permet de préciser cette

TABLEAU II

Variation de τ_m en fonction de « d ».

d	τ_m	d	$\tau_{m'}$
0	∞	1,2	0,92
0,2	8	$\sqrt{2}$	0,77
0,4	3,5	1,6	0,69
0,6	2,1	1,8	0,65
0,8	1,5	1,9	0,66
1	1,15	2	0,75

remarque : lorsque τ est très grand, le second terme de N_1 (expr. 18) peut être négligé devant le premier et l'on a alors $N_1 = - 15{,}9 . d$ donc :

$$R_1 = - 15{,}9 . \frac{d}{\tau + A} . \qquad (24)$$

Soit τ_m la plus petite valeur de τ telle que les expressions (17) et (24)

TABLEAU III A

Valeurs de N_1, N'_1 et N_{1c}, en fonction de τ et de « d ».

τ	$d = 0$	$d = 0{,}5$		$d = 0{,}75$	$d = 1$	$d = \sqrt{2}$	$d = 2$
	N_1	N_1	N'_1	N_1	N_1	N_1	N_{1c}
0,0	0	0		0	0	0	0
1	9,35	9,3		9,45	9,5	9,5	9,5
2	15,1	15,65		16,1	16,3	16,7	17,0
3	15,1	17,85	8,2	18,95	19,85	21,0	22,4
4	9,35	16,12	16,7	18,6	20,6	23,3	26,0
5	0	12,00	15,1	16,35	19,9	24,0	28,3
6	— 9,35	7,95	14,3	13,6	18,1	23,9	29,7
7	— 15,1	4,02	13,4	11,35	16,65	23,0	30,6
8	— 15,1	3,56	12,6	10,15	15,65	23,1	31,1
9	— 9,35	4,08	11,9	9,95	15,2	22,8	31,4
1,0	0	5,72	11,35	10,4	15,15	22,6	31,6
1	9,35	8,20	10,85	11,15	15,3	22,5	31,7
2	15,1	8,76	10,40	11,85	15,6	22,5	31,8
3	15,1	9,85	10,10	12,3	15,8		
4	9,35	9,75	9,75	12,5	15,95		
5	0	9,07	9,50	12,45	16,0		
6	— 9,35	8,20	9,25	12,2	16,0		
7	— 15,1	7,48	9,10	12,0	16,0		
8	— 15,1	7,12	8,90	11,85	15,9		
9	— 9,35	7,12	8,75	11,75	15,9		
2,0	0	7,40	8,65	11,75	15,9		
1	9,35	7,75	8,55	11,8			
2	15,1	8,1	8,45	11,85			
3	15,1	8,3	8,4	11,9			
4	9,35	8,3	8,3	11,9			
5	0	8,2	8,25				
6	— 9,35	8,05	8,20				
7	— 15,1	7,9	8,17				
8	— 15,1	7,8	8,14				
9	— 9,35	7,8	8,10				
3,0	0	7,8	8,08				
1	9,35	7,85	8,05				
2	15,1	7,9	8,00				
3	15,1	7,9	7,95				
4	9,35	7,95	7,95				
5	0	7,95	7,95				
4,0	0	7,95	7,95	11,9	15,9	22,5	31,8

soient pratiquement équivalentes. Nous pouvons définir τ_m par la condition que $e^{-\pi d \tau}$ (maximum du second terme de N_1) soit une fraction donnée $K . d\sqrt{1 - d^2/4}$ du premier terme $d\sqrt{1 - d^2/4}$, lorsque $\tau = \tau_m$. Nous avons calculé les valeurs de τ_m pour différentes valeurs de d en prenant $K = 1/30$ (pour $d = 2$, τ_m a été calculé au moyen de l'égalité $(1 + \pi\tau_m)e^{-2\pi\tau_m} = 1/K$). Le tableau II donne la variation de τ_m en fonction de d.

L'expression (24), applicable lorsque τ est supérieur à τ_m, permet de calculer simplement et rapidement l'erreur relative R_1 d'enregistrement en fonction de d, τ et A. Elle montre en particulier l'intérêt que présente une réduction de l'amortissement.

Remarquons que pour les amortissements que l'on rencontre généralement ($d = 1,3$ environ), τ_m est inférieur à 1 ; il en résulte que, pour la plupart des appareils de mesure, l'expression simplifiée (24) est applicable après un temps égal à environ $0,8 . T_0$, soit environ $0,6 . T$ (T étant la pseudo-période d'oscillation à l'amortissement considéré $d = 1,3$).

Tableau III B

Valeurs de N_1 et N'_1 en fonction de τ, pour $d = 0,2$.
On peut admettre que $N_1 = N'_1 = 3,18$ lorsque τ est supérieur à 8.

τ	N_1	N'_1	τ	N_1	N'_1	τ	N_1	N'_1	τ	N_1	N'_1
0,0	0		2,0	+ 2,26	7,75	4,0	2,93	4,50	6,0	3,12	3,5
1	+ 9,35		1	4,95	7,50	1	3,68	4,37	1	3,34	3,55
2	+ 15,45		2	6,7	7,25	2	4,20	4,31	2	3,47	3,52
3	+ 16,4	16,4	3	7,01	7,00	3	4,27	4,27	3	3,50	3,50
4	+ 12,45	15,7	4	5,82	6,75	4	3,96	4,21	4	3,41	3,49
5	+ 5,65	14,9	5	3,89	6,54	5	3,40	4,15	5	3,25	3,47
6	— 1,28	14,2	6	1,92	6,35	6	2,83	4,08	6	3,10	3,46
7	— 5,75	13,5	7	0,67	6,13	7	2,48	4,04	7	3,00	3,44
8	— 6,45	12,9	8	0,47	5,95	8	2,44	3,98	8	2,98	3,42
9	— 3,57	12,3	9	1,23	5,80	9	2,66	3,94	9	3,04	3,41
1,0	+ 1,43	11,75	3,0	2,69	5,65	5,0	3,06	3,89	7,0	3,15	3,39
1	+ 6,47	11,25	1	4,13	5,48	1	3,48	3,86	1	3,28	3,38
2	+ 9,76	10,75	2	5,05	5,35	2	3,73	3,81	2	3,34	3,37
3	+ 10,2	10,25	3	5,2	5,22	3	3,78	3,78	3	3,36	3,36
4	+ 8,14	9,85	4	4,61	5,09	4	3,60	3,75	4	3,31	3,35
5	+ 4,5	9,45	5	3,56	4,97	5	3,30	3,71	5	3,23	3,34
6	+ 0,8	9,10	6	2,52	4,87	6	3,00	3,67	6	3,15	3,34
7	— 1,55	8,70	7	1,84	4,77	7	2,82	3,65	7	3,09	3,33
8	— 1,95	8,40	8	1,76	4,67	8	2,78	3,62	8	3,09	3,32
9	— 0,42	8,07	9	2,18	4,58	9	2,91	3,60	9	3,12	3,31
2,0	+ 2,26	7,75	4,0	2,93	4,50	6,0	3,12	3,57	8,0	3,19	3,30

5. Valeurs de N_1, N'_1 et N_{1C} en fonction de τ, pour différents amortissements. — Les tableaux III A et B donnent, en fonction de τ, les valeurs de N_1 (expr. 18), N_{1C} (expr. 21) et N'_1 (expression qui sera définie ultérieurement). Ces tableaux permettent de calculer la variation complète de R_1 et $R_{1.C}$ en fonction de τ et de A.

Nous allons maintenant étudier le cas d'un courant dont l'intensité décroît linéairement en fonction du temps à partir de $t = 0$.

VI. — Erreur d'enregistrement dans le cas d'un courant d'intensité décroissante. Amortissement critique.

1. Valeur-limite de τ. — Si nous supposons que le courant est toujours positif, ou au minimum nul (fig. 7), la lecture ou l'enregistrement se terminent à un instant t_0 tel que $i = i_0 + at_0 = 0$; on doit donc avoir $i_0 + at \geqslant 0$, soit $i_0/a.T_0 + t/T_0 \leqslant 0$ d'où $A + \tau \leqslant 0$ et enfin $\tau \leqslant -A$, A étant ici négatif. Si nous posons $\tau_0 = -A$, la condition suivante doit toujours être satisfaite :

$$\tau \leqslant \tau_0 \qquad \text{avec} \qquad \tau_0 = -A. \tag{25}$$

2. Variation de $R_{1.C}$. — L'expression (20) :

$$R_{1.C} = -31{,}8.[1 - (1 + \pi\tau).e^{-2\pi\tau}]/(\tau + A)$$

est toujours valable, mais le dénominateur est maintenant négatif. L'erreur d'enregistrement est donc positive, et pour $\tau = \tau_0$ elle est toujours infinie.

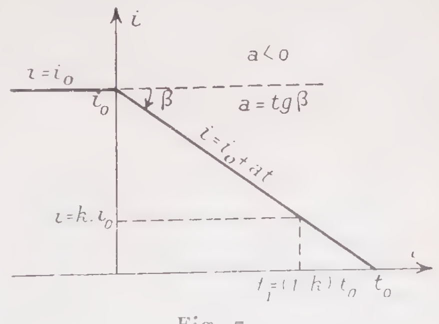


Fig. 7.

La figure 8 donne $R_{1.C}$ en fonction de τ pour les douze valeurs de | A | déjà considérées.

On constate que l'erreur relative croît toujours avec τ. Ces courbes permettent de connaître l'erreur d'enregistrement à un instant quelconque $t = \tau.T_0$ quand on connaît i_0, T_0 et a.

Elles permettent également, par exemple, de déterminer quelle doit être la valeur de A (c'est-à-dire par exemple la vitesse de décroissance « a » du courant) pour que l'erreur $R_{1.C}$ reste inférieure à une valeur donnée pour toutes les intensités i comprises entre la valeur

initiale i_0 et une fraction donnée $k.i_0$ de i_0 (k étant compris entre zéro et 1) (voir fig. 7) autrement dit pour les valeurs de τ comprises entre zéro et $\tau_1 = (1-k).\tau_0 = -(1-k).A$. La valeur de A est donc définie par l'expression générale (20) en y remplaçant τ par $-(1-k)A$ et $\tau + A$ par kA, soit :

$$R_{1.C} = -31{,}8\,\frac{1-[1-(1-k)\pi A]e^{2(1-k)A}}{kA}. \tag{26}$$

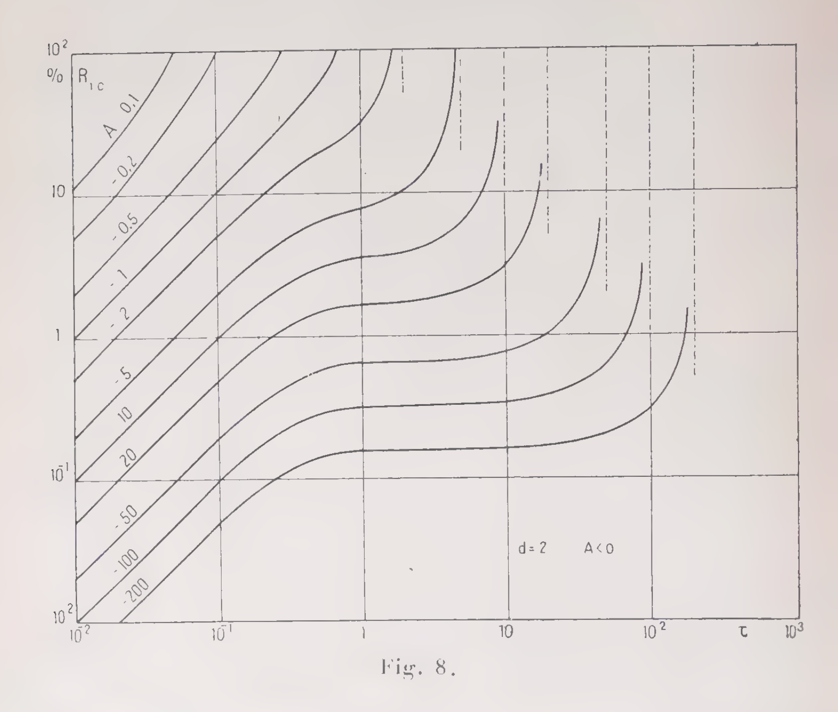


Fig. 8.

La détermination de A se fait graphiquement : k étant connu on se donne une valeur de A, à laquelle correspond une valeur de $\tau_1 = -(1-k)A$, et sur la courbe de la figure 8 correspondant à la valeur considérée de A, une certaine valeur de l'erreur $R_{1.C}$. On recommence pour diverses valeurs de A et on trace la courbe $R_{1.C}(A)$ qui permet de déduire la valeur cherchée de A puisque l'on connaît $R_{1.C}$.

Supposons par exemple que l'on utilise un ampèremètre de période $T_0 = 1$ sec., que la déviation initiale (constante) soit de 80 divisions et que l'on désire connaître la plus grande vitesse de

décroissance du courant pour que l'erreur soit de 5 o/o au maximum quand la déviation atteint la division 20. Nous avons donc $k = 1/4$ donc $\tau_1 = 3\tau_0/4$. Soit tout d'abord $A = -10$, d'où $\tau_1 = 7{,}5$. La courbe relative à $A = -10$ de la figure 8 donne $R_{1.C} = 12{,}5$ o/o. On trouve de même pour $A = -20$, $A = -50$ et $A = -100$ les valeurs $R_{1.C} = 6{,}3$; 2,5 et 1,25 o/o respectivement. La valeur cherchée de A est donc comprise entre -20 et -50. En traçant la courbe $R_{1.C}(A)$ on obtient $A = -25$. Or $a = i_0/A.T_0 = -80/25 \times 1 = -3{,}2$ divisions/sec. Tel est le taux maximum permis de décroissance du courant. On a, de plus, immédiatement le temps nécessaire pour que le courant donne la déviation 20 : $t_1 = -(1 - k)AT_0$, soit $3 \times 25/4 = 18{,}7$ sec., ainsi que le temps nécessaire pour que le courant s'annule : $t_0 = -AT_0 = 25$ sec.

3. Utilisation de l'expression simplifiée de $R_{1.C}$. — Remarquons qu'il est souvent possible de simplifier la détermination de A en utilisant l'expression simplifiée (24) de $R_{1.C}$ qui a été obtenue précédemment (V, 4). Nous avons vu en effet que, lorsque τ est supérieur à τ_m, on peut écrire $R_{1.C}$ sous la forme simple $R_{1.C} = -15{,}9.d/(\tau + A)$ soit $R_{1.C} = -31{,}8/(\tau + A)$ à l'amortissement critique. Dans ces conditions, la solution au problème précédent s'obtient immédiatement puisque l'on a au lieu de (26) :

$$(27) \qquad R_{1.C} = -31{,}8/k.A \qquad \text{soit} \qquad A = -31{,}8/k.R_{1.C}.$$

Pratiquement, on utilisera tout d'abord cette expression et l'on vérifiera ensuite que $\tau_1 = -(1 - k)A$ est supérieur à τ_m, donc à 0,75 puisque l'on considère ici le cas de l'amortissement critique (voir tableau II). Dans le cas particulier envisagé ci-dessus, nous avions $k = 1/4$, d'où $A.R_{1.C} = -127$ et par conséquent $A = -25$ puisque nous avons pris $R_{1.C} = 5$ o/o. τ_1 est égal à 18,7, valeur largement supérieure à 0,75. L'utilisation de l'expression simplifiée de $R_{1.C}$ était donc justifiée.

Donnons un autre exemple d'application de l'expression (27) : un ampèremètre a une période d'oscillation libre de 0,5 sec. ; le courant initial est de 1 ampère et le taux de décroissance du courant est de 0,2 amp./sec. Quelle sera l'erreur lorsque le courant aura pour intensité 0,9 amp. ($k_1 = 0{,}9$), 0,7 amp. ($k_2 = 0{,}7$) et 0,3 amp. ($k_3 = 0{,}3$). L'appareil est à l'amortissement critique. Nous avons $A = -i_0/a.T_0 = -10$ d'où $(R_{1.C})_1 = -31{,}8/k_1A = 3{,}5$ o/o ; $(R_{1.C})_2 = 4{,}5$ o/o et $(R_{1.C})_3 = 10$ o/o. La plus petite valeur de τ_1 correspond à $k_1 = 0{,}9$. On a donc $\tau_1 = -(1 - k_1)A = 1$, valeur supérieure à $\tau_m = 0{,}75$, ce qui justifie l'utilisation de l'expression (24).

VII. — Erreur d'enregistrement dans le cas d'un courant d'intensité décroissante. Cas de l'amortissement non critique.

Le calcul de R se fait par application de l'expression générale (17).

1. Cas de l'amortissement nul. — L'erreur relative $R_{1,0}$ a pour expression :

$$R_{1.0} = -15{,}9 \cdot \frac{\sin 2\pi\tau}{\tau + A}. \tag{28}$$

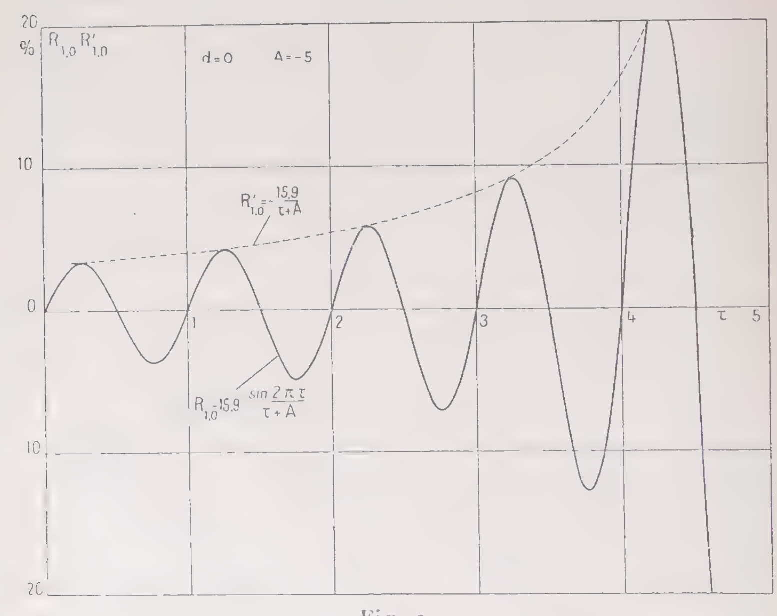


Fig. 9.

Jusqu'ici nous avons fait varier A entre les valeurs zéro et ± 200 (selon le sens de variation du courant); il en résulte que τ peut prendre toutes les valeurs entre zéro et 200.

Lorsque A est positif (courant croissant) nous avons vu que l'erreur relative R_1 passe par un maximum pour une valeur faible de τ, tout au plus de quelques unités, après quoi R_1 décroît en présentant, le cas échéant, quelques ondulations secondaires dont les maxima, que nous n'avons d'ailleurs pas relevés, sont de peu d'importance car ce qui importe le plus, dans une mesure du type envisagé, est l'erreur

maxima. Nous avons dressé le tableau de cette erreur $(R_1)_M$ en fonction de A et d (tableau I).

Il n'en va plus de même lorsque A est négatif (courant décroissant) car R_1 ne prend plus sa valeur maxima pour des valeurs faibles de τ, mais bien pour $\tau = \tau_0 = - A$ (auquel cas R_1 est infini), valeur qui peut atteindre 200 si nous nous limitons encore — comme nous l'avons fait jusqu'ici — à $| A | = 200$. Ce fait rend donc impossible l'établissement d'un tableau récapitulatif des valeurs de $(R_1)_M$ en fonction de A et de d. Nous sommes ainsi amené à calculer la variation *complète* de R_1 en fonction de τ et de A et ceci pour les différentes valeurs de d.

Dans le cas de l'amortissement critique (VI, 2) il n'y a là aucune difficulté car $R_{1.C}$ est continuellement croissant ce qui permet de tracer une courbe $R_{1.C}(\tau)$ au moyen de quelques points seulement (si la plus petite valeur de τ est 10^{-2} il faut 5 ou 6 points seulement pour $A = -0{,}1$ et environ 30 points pour la courbe $A = -200$). De plus, les courbes peuvent être tracées en coordonnées logarithmiques.

Dans le cas de l'amortissement nul il en va autrement car les courbes $R_{1.0}(\tau)$ — expression 28 — possèdent une pseudo-périodicité qui nécessite l'utilisation d'échelles linéaires. Pour les grandes valeurs de $|A|$, il est presque impossible pratiquement de calculer la variation complète de l'erreur, la courbe $R_{1.0}(\tau)$ comportant 400 alternances pour $A = -200$, ce qui correspond au calcul d'environ 2 000 points. C'est seulement pour les faibles valeurs de A qu'un tel calcul est réalisable et qu'il est possible de tracer la variation de l'erreur relative en fonction de τ. A titre d'exemple nous donnons, figure 9, la courbe $R_{1.0}(\tau)$ pour $A = -5$.

Il faut cependant noter qu'au point de vue des mesures, ce qui intervient est plutôt l'erreur maxima. En effet, à l'instant correspondant à $\tau = 2{,}95$ par exemple, l'erreur qui est égale à -2 o/o dans le cas de la figure 9, sera le plus souvent sans intérêt puisque quelques instants plus tôt, pour $\tau = 2{,}75$, elle est passée par la valeur -13 o/o.

Il en résulte que, dans la majorité des cas, il vaut mieux considérer, au lieu de l'erreur réelle R_1 pour une valeur donnée de τ l'erreur qui correspond au maximum le plus rapproché. Ceci nous amène à remplacer la variation réelle $R_1(\tau)$ par la variation $R_1'(\tau)$ représentée par la courbe qui passe par les maxima de $R_1(\tau)$ (courbe en trait interrompu de la figure 9).

Dans le cas de l'amortissement nul, on peut noter que, sauf pour les valeurs de τ très voisines de $-A$ (n'en différant en fait que d'une unité) les maxima de $R_{1.0}$ coïncident très sensiblement avec ceux du numérateur de (28). Autrement dit, nous pouvons admettre que les valeurs absolues de ces maxima et minima sont données par :

(29) $(R_{1.0})_M = 15{,}9 \frac{1}{\tau + A}$ avec $\tau = \frac{2j [illegible]}{4}$ et [illegible] $-(A [illegible] 1)$

et nous définirons la fonction *continue* $R'_{1.0}$, à partir du premier maximum de $R_{1.0}$ (donc pour $\tau < 0,25$) et jusqu'à $\tau = -(A+1)$ par l'expression générale :

$$(30) \qquad R'_{1.0} = -\frac{15,9}{\tau + A} \qquad \text{avec} \qquad 0,25 < \tau < -(A+1).$$

La figure 10 donne les variations des fonctions $R_{1.0}$ de $\tau = 10^{-2}$ jusqu'à $\tau = 0,4$ et des fonctions $R'_{1.0}$ à partir de $\tau = 0,25$. Pour $A = -1$ la fonction $R'_{1.0}$ n'existe pas ; pour $A = -2$ elle n'existe que jusqu'à

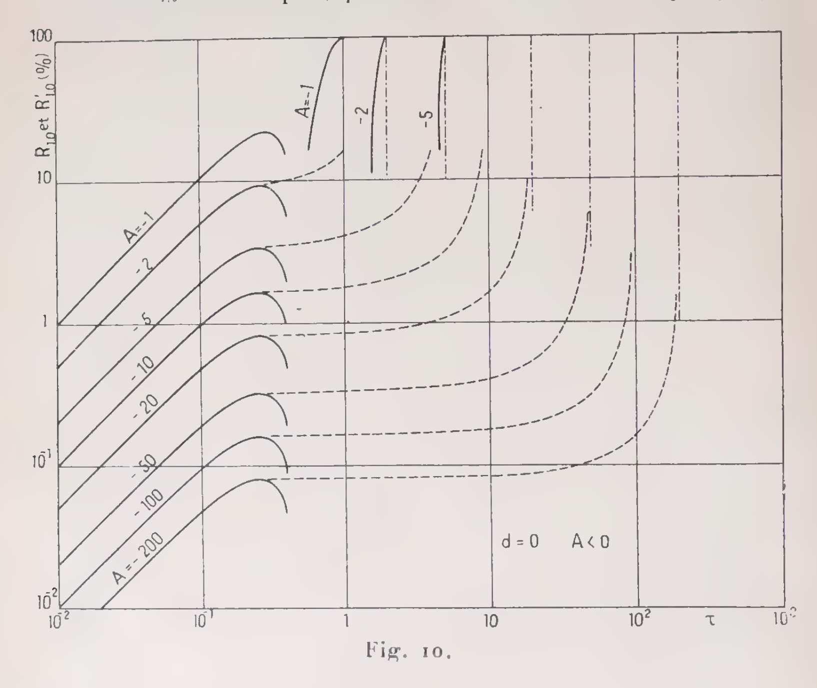


Fig. 10.

$\tau = 1$. De même que sur la figure 9 les variations de $R_{1.0}$ sont tracées en traits continus et les variations de $R'_{1.0}$ en traits interrompus, les échelles sont logarithmiques. On notera l'analogie de forme de ces courbes et de celles de la figure 8 relatives à l'amortissement critique.

Il est possible de rechercher ici encore une relation liant l'erreur $R_{1.0}$ ou $R'_{1.0}$ et les coefficients A et k (ce dernier ayant été défini précédemment, voir fig. 7 et VI, 2). On obtient maintenant, au lieu de l'expression (27) : $k.A.R_{1.C} = -31,8$ valable pour l'amortissement critique, l'expression :

$$(31) \qquad k.A.R'_{1.0} = -15,9$$

applicable seulement dans le cas où $\tau_1 = -(1-k)A$ est compris

entre 0,25 et $-(A+1)$. S'il n'en est pas ainsi, il faut déterminer graphiquement la grandeur inconnue de la façon qui a été indiquée précédemment (VI. 2) en utilisant le réseau de courbes de la figure 10.

La comparaison des expressions (27) et (31) montre que, comme dans le cas où A est positif, le galvanomètre à l'amortissement nul donne, toutes choses égales d'ailleurs, une erreur relative d'enregistrement deux fois plus faible que le galvanomètre à l'amortissement critique.

2. Cas de l'amortissement non nul et non critique ($0 < d < 2$). — Les courbes des figures 11, 12 et 13 donnent, en coordonnées linéaires, les variations de l'erreur relative R_1 en fonction de τ pour des valeurs déterminées de d et de A. Dans le cas de la figure 11, relative à un faible amortissement ($d = 0,2$), nous avons également tracé, en trait interrompu, la variation de R'_1 (définie (comme précédemment) dont l'équation générale est :

$$R'_1 = -\frac{15,9}{\sqrt{1-d^2/4}}\frac{d\sqrt{1-d^2/4}+e^{-\pi d\tau}}{\tau+A} = -\frac{N'_1}{\tau+A} \tag{32}$$

avec :

$$N'_1 = \frac{15,9}{\sqrt{1-d^2/4}}\left[d\sqrt{1-d^2/4}+e^{-\pi d\tau}\right]. \tag{33}$$

Les courbes $R_1(\tau)$ et $R'_1(\tau)$ coïncident lorsque $e^{-\pi d\tau}$ est négligeable devant $d\sqrt{1-d^2/4}$, c'est-à-dire, par définition (V, 4) lorsque τ est supérieur à τ_m. Dans ce cas, R_1 et R'_1 sont donnés par l'expression simplifiée (24) :

$$R_1 = -15,9 . d/(\tau + A).$$

Lorsque l'amortissement est faible, le cadre effectue un grand nombre d'oscillations amorties avant qu'on puisse les négliger. Ce fait justifie l'emploi de la fonction R'_1. Si au contraire « d » est supérieur à 0,8 environ, la première oscillation subsiste seule et l'on peut se dispenser d'utiliser cette fonction. C'est la raison pour laquelle nous n'avons fait figurer, dans les tableaux III, A et B, les valeurs de N'_1 définies par (33) que pour $d = 0,2$ et $d = 0,5$.

Nous avons, enfin, tracé à partir des valeurs de N_1 et N'_1 les variations de l'erreur relative R_1 — en trait plein — ou R'_1 — en trait interrompu — pour plusieurs valeurs de « d » et pour les valeurs A comprises entre -1 et -200 (fig. 14 à 18). On constate que la plupart de ces courbes présentent un maximum pour une faible valeur de τ (inférieure à 1) généralement voisine de 0,4, c'est-à-dire à un instant voisin de $0,4 . T_0$, mais il ne faut pas oublier qu'après une décroissance plus ou moins prononcée l'erreur relative croît à nou-

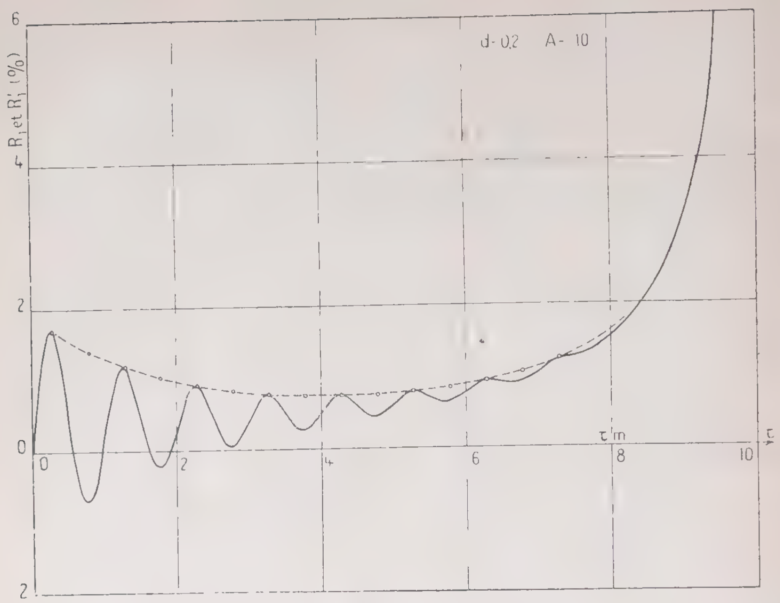


Fig. 11.

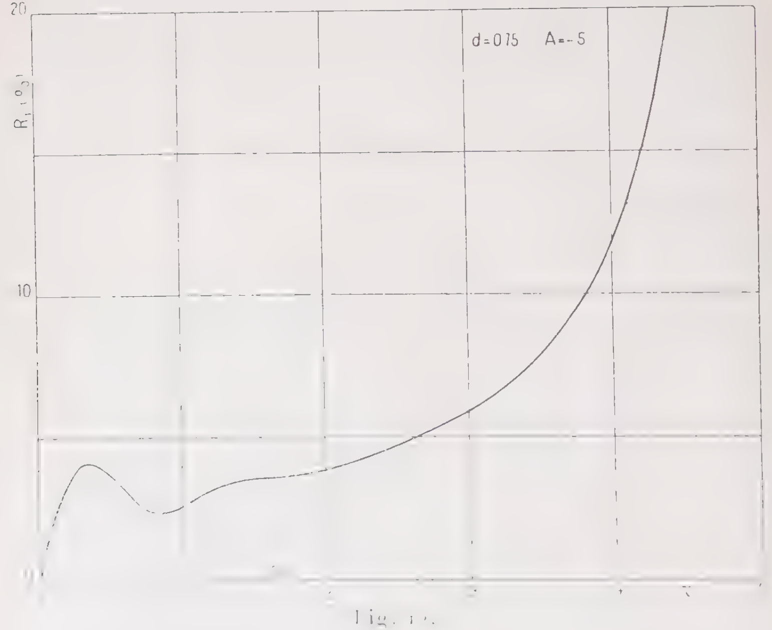


Fig. 12.

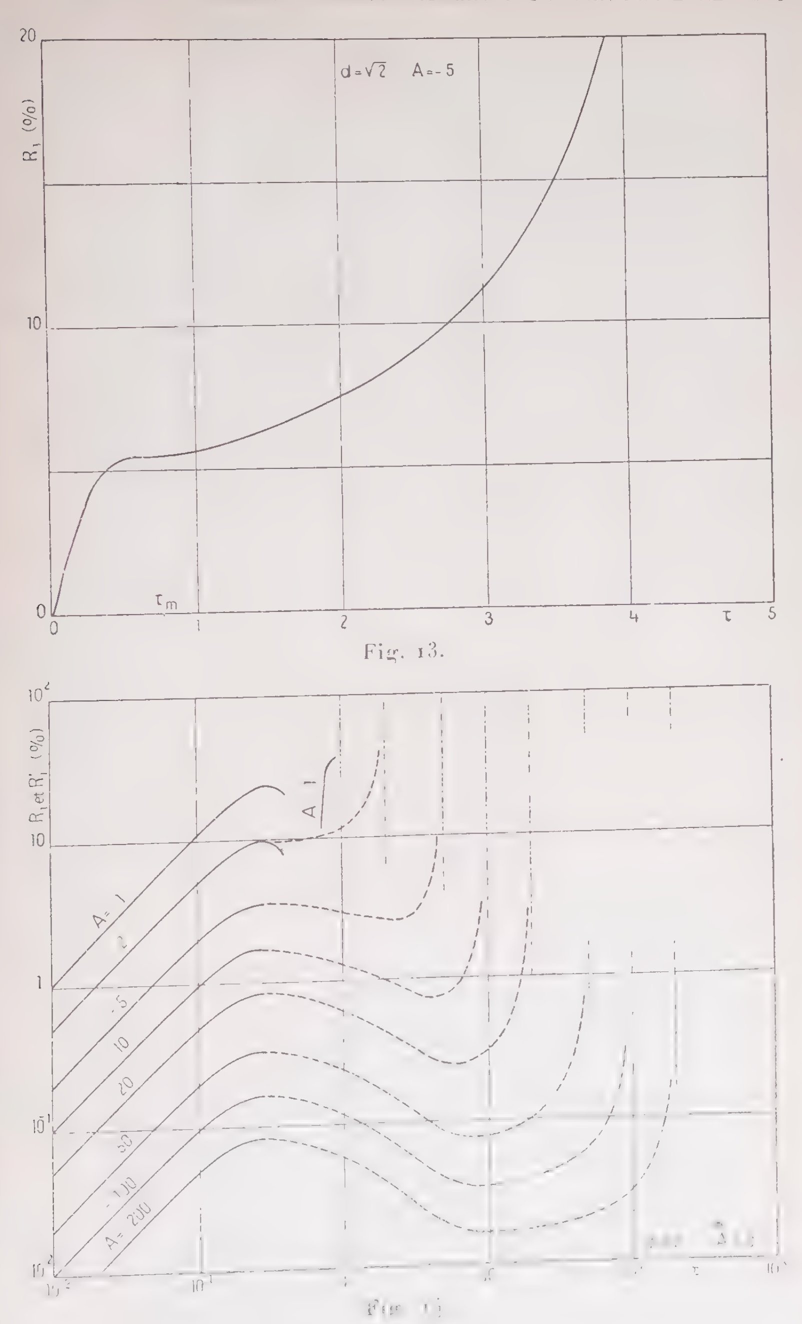
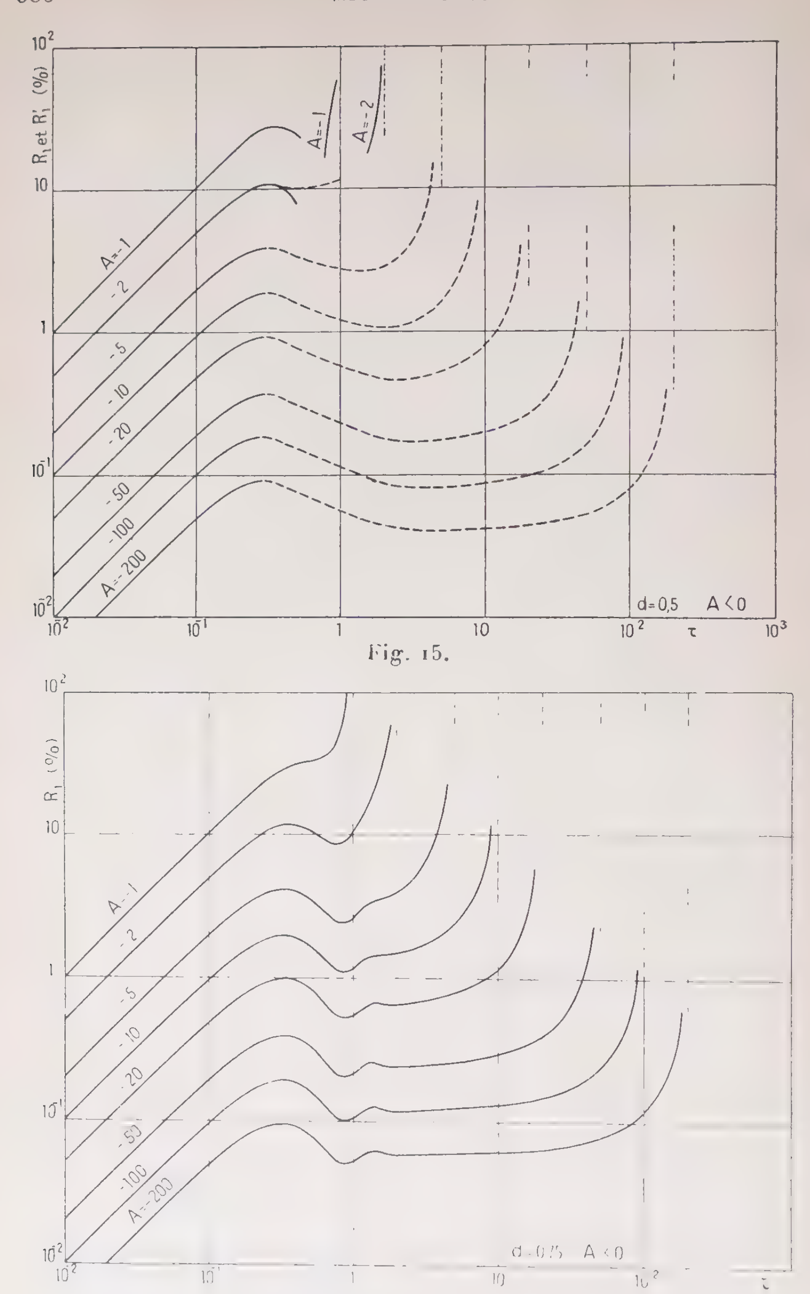

20
10
0
R_1 (%)
$d=\sqrt{2}$ A=-5
τ_m
0
1
2
3
4
τ
5
10^2
10
1
10^{-1}
10^{-2}
R_1 et R'_1 (%)
A=1
2
5
10
20
50
100
A=200

Fig. 13.

Fig. 14.



R₁ et R'₁ (%)
10²
10
1
10⁻¹
10⁻²
A=-1
-2
-5
-10
-20
-50
-100
A=-200
A=-1
A=-2
d=0,5 A<0
10⁻²
10⁻¹
1
10
10²
τ
10³
R₁ (%)
10²
10
1
10⁻¹
10⁻²
-2
-5
-10
-50
-100
A=-200
10⁻²
10⁻¹
1
10
10²

Fig. 15.

Fig. 16.

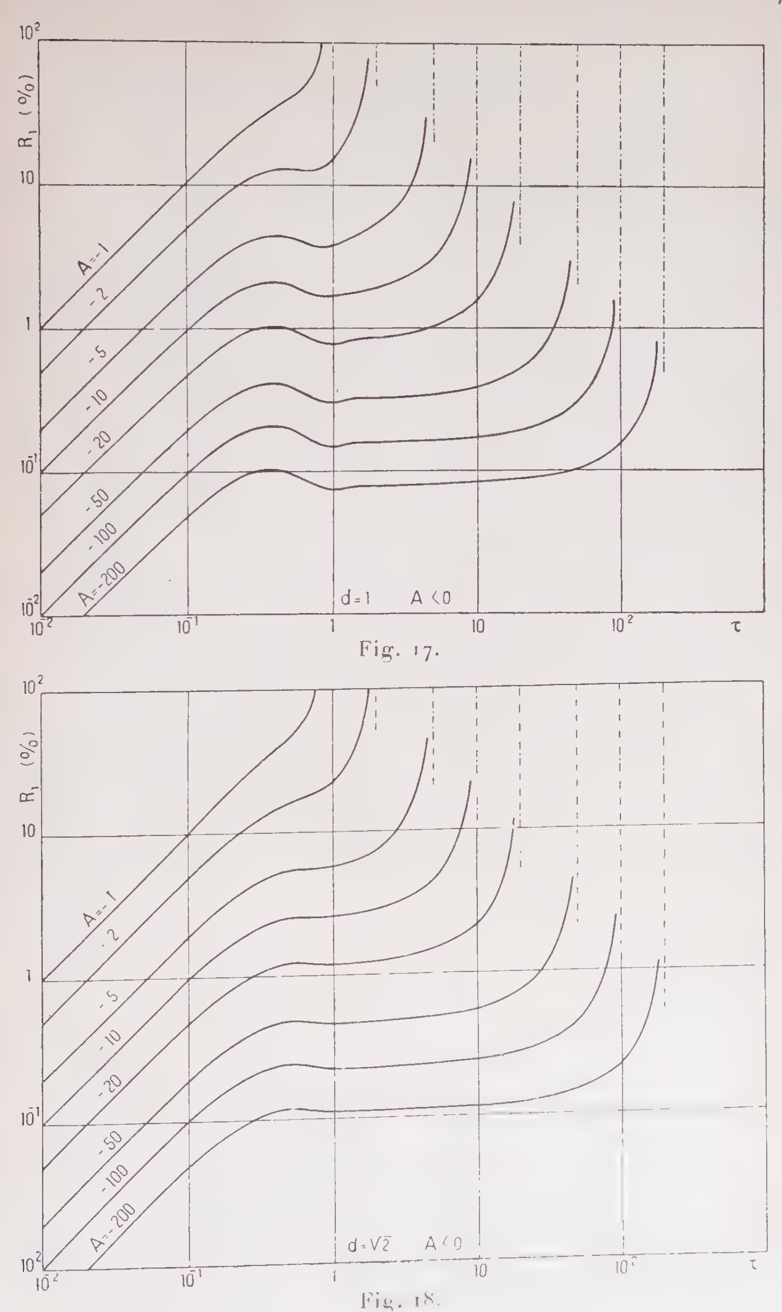


Fig. 17.

Fig. 18.

veau pour devenir toujours infinie lorsque $\tau = \tau_0 = -A$, c'est-à-dire à l'instant où le courant s'annule.

VIII. — Généralisation des résultats obtenus.

Le type de variation du courant que nous avons envisagé est particulièrement simple mais il nécessite cependant des développements mathématiques assez longs, quoique élémentaires. De plus, ainsi que nous l'avons dit dans la note 3, il correspond à un cas idéal puisque nous avons introduit une discontinuité dans la variation du courant. On peut cependant s'en rapprocher suffisamment dans la pratique et de tels cas sont fréquents ; par exemple la mesure de la capacité d'un condensateur par la méthode du balistique repose sur une hypothèse du même genre.

Il n'en reste pas moins qu'il serait intéressant de savoir ce que deviennent nos résultats lorsque la période transitoire, voisine de l'instant zéro, qui relie les variations $i = i_0$ et $i = i_0 + at$ s'étend sur un intervalle de temps non négligeable par rapport à la période du galvanomètre.

Nous allons montrer qu'en fait certains de nos résultats subsistent lorsque le courant varie linéairement en fonction du temps, à partir d'un instant donné, quel que soit le type de variation du courant antérieurement à cet instant.

Supposons en effet que le courant satisfasse à la loi $i = i_0 + a.t$ à partir d'un instant que nous prendrons comme origine du temps. On peut donc, à partir de $t = 0$, calculer le mouvement du cadre au moyen de l'équation générale $I.d^2\theta/dt^2 + F.d\theta/dt + C.\theta = k.i$ et obtenir la solution $\theta = \theta_p + \theta_g$ (voir III, 2). On a comme précédemment :

$$\theta_p = \frac{k}{C}(i_0 + a.t) - \frac{k\,F\,a}{C^2} \tag{7}$$

et :

$$\theta_g = \theta'_g.e^{-\alpha t}.\sin(\eta t + \varphi) \tag{8}$$

α et η étant donnés par l'expression (9).

En général, cependant, on ne peut pas expliciter la valeur de θ_g car elle dépend des conditions initiales $(\theta)_0$ et $(d\theta/dt)_0$ qui, seules, permettent de calculer les constantes θ'_g et φ. Or, $(\theta)_0$ et $(d\theta/dt)_0$ dépendent du mouvement du cadre aux instants négatifs, donc de la variation du courant $i = f(t)$ que nous supposons maintenant inconnue. Cependant, quelles que soient les valeurs de θ'_g et φ, le mouvement θ_g est représenté par une sinusoïde amortie (sauf si l'amortissement est nul ou s'il est critique) et, après un temps plus ou moins long, que nous noterons t_1, fonction des valeurs de θ'_g et de « d », ce mouvement finit

par être négligeable de sorte qu'il reste $\theta = \theta_p$ et que l'erreur relative a pour valeur $(\theta_p - \theta_i)/\theta_i$ soit en introduisant d, τ et A :

$$R = -\frac{100}{2\pi}\frac{d}{\tau + A} = -15{,}9 \cdot \frac{d}{\tau + A}$$

expression qui a déjà été obtenue précédemment (expr. 24).

Nous voyons ainsi que, quel que soit le mouvement effectué par le cadre aux instants négatifs, ce mouvement finit par être linéaire, à condition que la variation linéaire du courant dure un temps suffisamment long (supérieur à t_l) pour que le mouvement oscillant ait le temps de s'amortir complètement, ce temps t_l étant fonction du mouvement à $t = 0$, de l'amortissement et de la période du galvanomètre (il diminue lorsque l'amortissement augmente et lorsque la période diminue).

IX. — Correction des lectures.

a) *Amortissement non critique.* — Il résulte de ce qui précède que quelle que soit la variation du courant aux instants négatifs, le cadre effectue, à partir de l'instant où le courant varie linéairement, un mouvement oscillant amorti qui se superpose à un mouvement linéaire (décalé par rapport au mouvement idéal de la quantité kFa/C^2), lequel subsiste seul après le temps t_l. La variation de θ s'inscrit donc entre les courbes C et C′ d'équations :

Fig. 19.

$$\frac{k}{C}(i_0 + at) - \frac{kFa}{C^2} \pm \theta'_g . e^{-\alpha t} \qquad \text{(voir fig. 19).}$$

Généralement, on peut tracer, sur l'enregistrement, les courbes C et C′ et prendre la moyenne de leurs ordonnées, ce qui donne la variation linéaire $\theta_p = \frac{k}{C}(i_0 + at) - \frac{kFa}{C^2} = \frac{k}{C}(i_0 + at) - \frac{k}{C}\frac{adT_0}{2\pi}$. On peut aisément, à partir de cette droite, obtenir la variation idéale θ_i du mouvement qui correspond à la valeur vraie du courant : $\theta_i = k(i_0 + at)/C$. On peut en effet admettre que l'on connaît, pour un appareil donné, les valeurs caractéristiques k/C, d et T_0

Si $(\theta_p)_1$ et $(\theta_p)_2$ sont les valeurs de θ_p aux instants t_1 et t_2, on a :

$$\frac{k}{C}a = \frac{(\theta_p)_2 - (\theta_p)_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta\theta_p}{\Delta t} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{ka}{C}\frac{dT_0}{2\pi} = \frac{\Delta\theta_p}{\Delta t}\frac{dT_0}{2\pi}$$

et :

$$(34) \qquad \theta_i = \theta_p + \frac{d.T_0}{2\pi}\cdot\frac{\Delta\theta_p}{\Delta t} \qquad \text{et} \qquad i = \frac{C}{k}.\theta_i.$$

b) *Amortissement critique.* — Après le temps t_l — qui est de l'ordre de T_0 — le mouvement du cadre est linéaire, décalé par rapport au mouvement idéal de la quantité kFa/C^2. En procédant comme il vient d'être dit, dans le cas de l'amortissement non critique, on calcule aisément que la correction à apporter aux déviations enregistrées est égale à $T_0.\Delta\theta_p/\pi.\Delta t$.

X. — Conclusion.

Pour le premier type de variation du courant que nous envisageons (courant constant $i = i_0$, auquel correspond une déviation fixe θ_0, puis à partir de l'instant $t = 0$, courant croissant ou décroissant linéairement en fonction du temps, $i = i_0 + at$), l'erreur d'enregistrement, due à ce que le cadre ne suit pas instantanément les variations du courant, est fonction de plusieurs facteurs. Elle dépend d'une part de l'amortissement de l'équipage mobile, caractérisé par le coefficient « d » (défini par les expressions (11), d'autre part elle est fonction de deux variables réduites τ et A. τ, égal à t/T_0 est le « temps réduit » par rapport à la période d'oscillation libre du cadre, et l'inverse de A est la « variation relative » du courant à l'instant $\tau = 0$, c'est-à-dire $\Delta i/i_0$, pendant l'unité de temps réduit; en effet on peut écrire :

$$\frac{1}{A} = \frac{a.T_0}{i_0} = \frac{\Delta i/i_0}{\Delta\tau}.$$

Nous nous sommes attaché à calculer l'erreur *relative* d'enregistrement R_1, soit lorsque le courant est croissant, soit lorsqu'il est décroissant, ces deux cas donnant lieu à des erreurs variant de façons très différentes en fonction de τ, donc du temps. Nous avons envisagé différentes valeurs de A et de l'amortissement.

Ainsi qu'il était évident *a priori* l'erreur relative varie en sens inverse de A, c'est-à-dire, en particulier, qu'elle augmente en même temps que le taux de variation du courant. Un autre résultat qu'il était, il nous semble, moins aisé de prévoir, réside en ce qu'il est ici toujours avantageux de réduire l'amortissement de l'équipage mobile, l'erreur augmentant régulièrement avec l'amortissement.

Quelques exemples numériques nous ont permis de chiffrer les taux de variation du courant admissibles pour des erreurs données et inversement de calculer les erreurs d'enregistrement pour des variations connues du courant.

Notons encore que l'erreur absolue d'enregistrement E_1 que nous définirons par la différence $E_1 = \theta - \theta_i = \theta_i R_1/100$ (voir expression 16) peut s'exprimer simplement à partir des résultats obtenus précédemment. En effet on peut écrire : $\theta_i = \theta_0(A + \tau)/A$ de sorte que, en tenant compte de (18) on a :

$$E_1 = -\frac{\theta_0 . N_1}{A} \tag{35}$$

(on pourrait, pour les mêmes raisons que ci-dessus, définir une erreur absolue E'_1 qui serait égale à $-\theta_0 . N'_1/A$). Les fonctions N_1 et N'_1 sont, ici encore, données par les tableaux III, A et B.

Nous avons préféré étudier l'erreur relative à l'erreur absolue, bien que l'expression de cette dernière soit plus simple et plus aisément calculable, d'une part parce que l'erreur absolue ne présente généralement, dans une mesure, qu'un intérêt tout à fait médiocre, d'autre part, parce que l'on peut, si on désire malgré tout la connaître, la calculer aisément à partir des résultats obtenus dans l'étude de l'erreur relative. Nous continuerons, pour le second type de variation du courant que nous allons envisager, à calculer l'erreur relative.

SECOND TYPE DE VARIATION DU COURANT EN FONCTION DU TEMPS

XI. — Calcul du mouvement du cadre et de l'expression de l'erreur d'enregistrement.

1. Variation du courant en fonction du temps. — Nous allons maintenant considérer brièvement un autre type de variation du courant, qui s'apparente beaucoup au précédent : aux instants négatifs le courant croît — ou décroît — linéairement en fonction du temps et, à partir de l'instant zéro, il demeure constant (fig. 20) :

$$\begin{cases} i = i_0 + a.t & \text{pour} \quad t < 0 \\ i = i_0 & \text{pour} \quad t > 0 \end{cases} \tag{36}$$

Le calcul de l'erreur d'enregistrement peut se faire de la même façon que dans le cas du premier type de variation du courant, mais la solution est ici plus compliquée car il s'introduit une variable supplémentaire : le mouvement du cadre à l'instant zéro n'est pas

connu *a priori* de sorte que la déviation $(\theta)_0$ et la vitesse $(d\theta/dt)_0$ à $t = 0$ sont indéterminées. Elles dépendent en effet non seulement des constantes du galvanomètre et du taux « a » de variation du courant, mais aussi de la variation du courant aux instants négatifs, avant qu'il satisfasse à la loi $i = i_0 + a.t$ car, si « a » est positif — courant croissant — cette loi n'est applicable qu'à partir de l'instant t_0 (fig. 20) pour lequel le courant est nul $(t_0 = - i_0/a)$; si au contraire

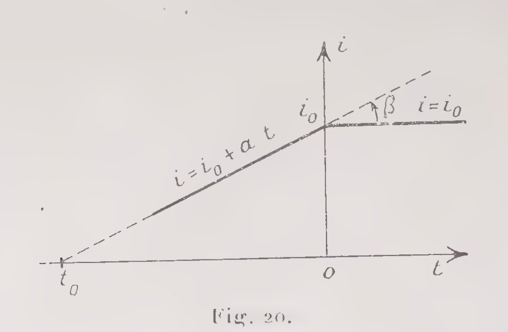


Fig. 20.

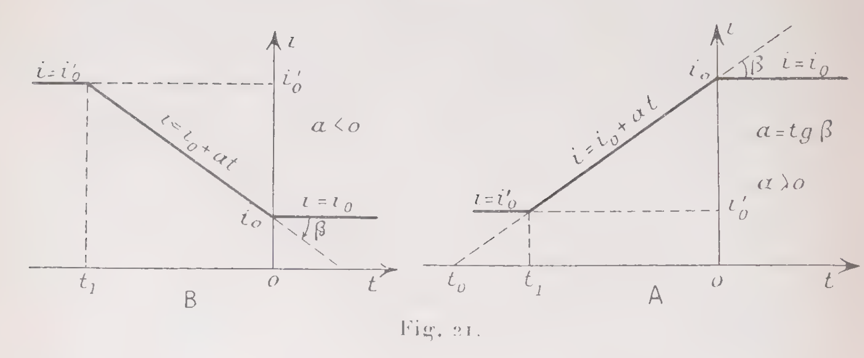


Fig. 21.

« a » est négatif — courant décroissant — la loi $i = i_0 + a.t$ n'est pas applicable non plus depuis $t = -\infty$ car le courant serait infiniment grand, ce qui est physiquement irréalisable.

Il faut donc compléter la loi de variation du courant aux instants négatifs en précisant qu'elle s'applique uniquement à partir d'un certain instant t_1 négatif (t_1 étant algébriquement supérieur à t_0 lorsque « a » est positif). La loi de variation la plus simple est alors la suivante (fig. 21) :

$$(37) \quad \begin{cases} i = i'_0 & \text{pour} \quad t < t_1 \\ i = i_0 + a.t & \text{pour} \quad t_1 < t < 0 \\ i = i_0 & \text{pour} \quad t > 0 \end{cases}$$

2. Calcul du mouvement du cadre et de l'erreur d'enregistrement. — Le problème est ainsi complètement déterminé et se traite en trois étapes :

a) on calcule le mouvement du cadre aux instants négatifs, pour cela il suffit de se reporter à la première partie de cette étude ;

b) on calcule la déviation $(\theta)_0$ et la vitesse $(d\theta/dt)$ à $t = 0$. $(\theta)_0$, par exemple, s'obtient immédiatement en faisant $t = t_1$ dans l'expression générale (13) ;

c) on obtient l'équation du mouvement aux instants positifs en partant de l'équation générale (3) où $i = i_0$:

$$\text{(38)} \qquad \text{I} \, . \, \frac{d^2\theta}{dt^2} + \text{F} \, . \, \frac{d\theta}{dt} + \text{C} \, . \, \theta = k \, . \, i_0$$

dont la solution est :

$$\text{(39)} \qquad \theta = \frac{k}{\text{C}} \, . \, i_0 + \theta'_g \, . \, e^{-\alpha t} \, . \sin(\eta t + \varphi)$$

α et η ayant les valeurs données précédemment (expr. 9). θ'_g et φ se déterminent à partir des conditions initiales $(\theta)_0$ et $(d\theta/dt)_0$ calculées en *b*.

Le mouvement idéal du cadre est ici :

$$\text{(40)} \qquad \theta_i = \frac{k}{\text{C}} \, . \, i_0$$

et l'erreur relative R_2, toujours égale à $(\theta - \theta_i)/\theta_i$ est :

$$\text{(41)} \qquad \text{R}_2 = \frac{\theta - \frac{k}{\text{C}} \, . \, i_0}{\frac{k}{\text{C}} \, . \, i_0} \, .$$

Ainsi que nous l'avons dit, le mouvement du cadre à partir de l'instant où le courant demeure constant dépend des valeurs de $(\theta)_0$ et $(d\theta/dt)_0$, c'est-à-dire de t_1 (voir fig. 21) qui s'introduit donc comme un nouveau paramètre.

Nous obtiendrons une solution approchée du problème en supposant qu'entre les instants t_1 et zéro les oscillations du cadre ont eu le temps de s'amortir complètement (1), c'est-à-dire en admettant qu'à l'instant zéro le mouvement du cadre est donné par l'une des expressions (7) ou (15) dans lesquelles la variable « t » aura été remplacée par $(t - t_1)$, soit :

$$\text{(42)} \qquad \theta = \frac{k}{\text{C}} \, i'_0 + a(t - t_1) - \frac{k\text{F}a}{\text{C}^2} = \theta_i - \frac{k\text{F}a}{\text{C}^2} \, .$$

(1) Il faut pour cela que $\tau_1 = (-t_1/\text{T}_0)$ soit supérieur à la valeur τ_m (voir V, 4, tableau II) définie précisément par la condition que l'oscillation est complètement amortie.

On obtient ainsi immédiatement les conditions initiales du mouvement à partir de $t = 0$: $(\theta)_0 = k.i_0/C - kFa/C^2$ et $(d\theta/dt)_0 = ka/C$, d'où $\theta'_g = -ka/\eta C$ (expr. 39) et tg φ est encore donnée par l'expression (12).

Aux instants positifs le mouvement du cadre est donc :

$$(43) \qquad \theta = \frac{k}{C}.i_0 - \frac{k\,a}{\eta C}.e^{-\alpha t}.\sin(\eta t + \varphi)$$

le mouvement idéal étant $\theta_i = k.i_0/C$, l'erreur relative d'enregistrement R_2 peut s'ecrire, avec les notations déjà utilisées (expressions 9, 10, 11 et 19) :

$$(44) \quad R_2 = -\frac{15,9}{A\sqrt{1 - d^2/4}}.e^{-\pi d\tau}.\sin(2\pi\tau\sqrt{1 - d^2/4} + \varphi) = -\frac{N_2}{A}.$$

Avec :

$$(45) \qquad N_2 = \frac{15,9}{\sqrt{1 - d^2/4}}.e^{-\pi d\tau}.\sin(2\pi\tau\sqrt{1 - d^2/4} + \varphi).$$

Lorsque l'appareil de mesures est à l'amortissement critique ($d = 2$) on a :

$$(46) \qquad R_{2.C} = -\frac{31,8}{A}(1 + \pi\tau).e^{-2\pi\tau} = -\frac{N_{2.C}}{A}$$

où :

$$(47) \qquad N_{2.C} = 31,8.(1 + \pi\tau).e^{-2\pi\tau}.$$

Les expressions précédentes ne sont applicables, rappelons-le, que si $\tau_1 = (-t_1/T_0)$ est supérieur à τ_m.

XII. — Variations de l'erreur d'enregistrement.

Les expressions (44) et (46) sont beaucoup plus simples que celles que nous avons obtenues précédemment car « A » y figure indépendamment de τ. Il suffit par conséquent d'étudier les fonctions N_2 et $N_{2.C}$ en prenant τ pour variable et « d » comme paramètre.

L'expression générale (44) montre que la variation de l'erreur est représentée par une sinusoïde amortie. Pour les raisons qui ont été données précédemment (VII, 1), il n'est utile de considérer que les maxima de R_2, sur la courbe ayant pour équation :

$$(48) \qquad R'_2 = -\frac{15,9}{A\sqrt{1 - d^2/4}}.e^{-\pi d\tau} = -\frac{N'_2}{A}$$

où :

$$(49) \qquad N'_2 = \frac{15,9}{\sqrt{1 - d^2/4}}.e^{-\pi d\tau}.$$

Les courbes de la figure 22 permettent de calculer aisément les erreurs R_2 ou R'_2 et R_{2C}. Elles sont composées de trois parties lorsque « d » est différent de 2 :

— la première, partant de l'axe des ordonnées, donne une portion de la variation de N_2 (expr. 45) (Cette courbe n'a pas été représentée pour $d = 0,2$ et $d = 0,5$ car pour ces valeurs elle se confond pratiquement avec l'axe des ordonnées) ;

— la seconde portion représente la variation de N_2 au voisinage de son premier maximum ;

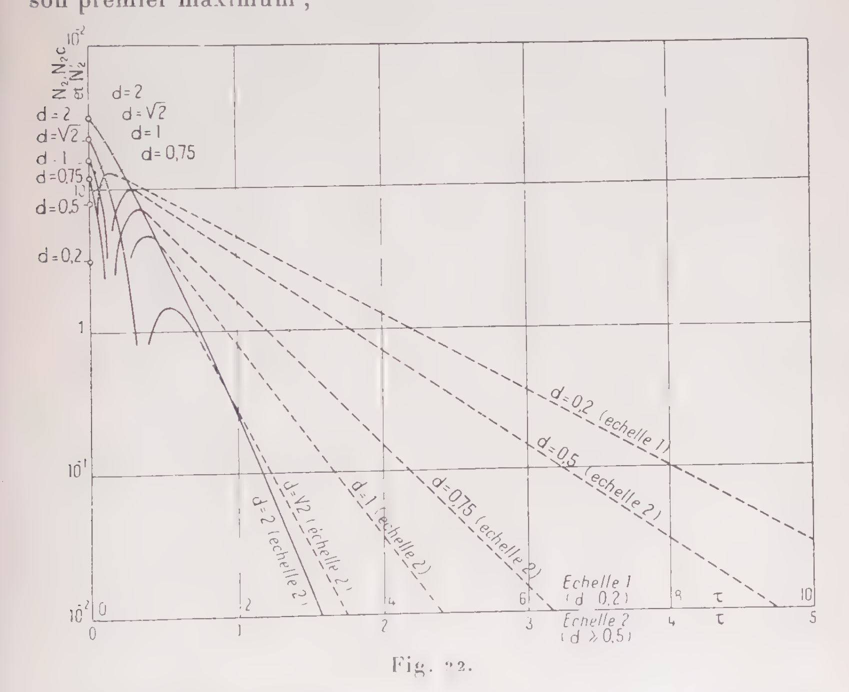


Fig. 22.

— la troisième partie enfin (en trait interrompu), représentée par une droite (en raison des types d'échelles utilisées) et se raccordant à la seconde, correspond à la variation de N'_2.

La courbe correspondant à $d = 2$ (amortissement critique), donne la variation de $N_{2.C}$ (expr. 47).

XIII. — Conclusion.

Ces courbes mettent en relief deux résultats intéressants :

a) à l'instant initial $t = 0$ (à partir duquel le courant demeure constant) l'erreur relative est d'autant plus faible que l'amortissement

est plus petit. Les valeurs correspondantes $(N_2)_0$ de N_2 sont données par la relation :

$$(N_2)_0 = -15,9 . d ; \tag{50}$$

b) mais, contrairement à ce qui se passe pour le premier type de variation du courant que nous avons envisagé, cet avantage d'un faible amortissement ne subsiste pas et, au bout d'un temps plus ou moins long — en tous cas au plus égal à T_0 — l'avantage revient aux grands amortissements et en particulier à l'amortissement critique.

Ce dernier résultat, qu'il était naturellement facile de prévoir, mais qui est précisé quantitativement ici, est en opposition complète avec ceux qui ont été obtenus dans la première partie de cette étude.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL — 1952, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNEOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 2534 — 4-1952.

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DU PALLADIUM HYDROGÉNÉ ET DES ALLIAGES A BASE DE PALLADIUM AVEC DES MÉTAUX DIAMAGNÉTIQUES [1]

Par J. WUCHER

SOMMAIRE. — Ce travail est consacré à l'étude de la variation thermique de la susceptibilité du système palladium-hydrogène et des solutions solides à base de palladium avec les métaux suivants : Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb et Sb.

Les alliages Pd^3Ag^2 et Pd^3Cu^2 mis à part, la majorité des alliages suit la loi de Curie-Weiss $\chi(T - \Theta_p) = C$ avec toute la précision des mesures. Dans certains cas on observe, dans la représentation en $1/\chi$,T l'existence de deux droites successives, dites droites coudées.

La constante de Curie C du palladium pur, la variation linéaire de C en fonction de H/Pd dans le système Pd-H et la variation curviligne de C en fonction de la concentration électronique dans le cas des alliages trouvent leur interprétation dans les trois hypothèses suivantes :

1) Le palladium pur est constitué par un mélange en équilibre d'environ 32,5 ions à l'état d^8 et 67,5 atomes à couche complète.

2) L'insertion de deux atomes d'hydrogène entraîne la disparition d'un ion palladium à l'état d^8.

3) Dans les alliages le nombre des ions d^8 varie linéairement avec la concentration électronique c_e et s'annule pour $c_e = 0{,}725$.

Les points de Curie paramagnétiques obéissent à la relation linéaire $\Theta_p = -227 - 1\,600\ c_e$ pour les concentrations électroniques inférieures à 20 o/o. Ils ne dépendent donc pas du nombre des voisins porteurs de moment et de leur distance réciproque. On a été amené à attribuer Θ_p à la présence des atomes à couche complète environnant les ions porteurs de moment.

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 8 juin 1950 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

INTRODUCTION

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés ferromagnétiques et paramagnétiques du nickel et de ses solutions solides avec des métaux de différentes valences ; ils ont largement contribué au développement de la théorie électronique de l'état métallique. Les propriétés magnétiques donnent en effet des renseignements précieux sur les forces interatomiques et sur l'état d'ionisation des atomes dans le métal.

Le nickel et le palladium se trouvent dans la même colonne du système périodique, possèdent la même configuration électronique extérieure et la même constante de Curie atomique. On pouvait donc s'attendre à des analogies frappantes entre ces deux métaux dans le comportement paramagnétique de leurs alliages.

Les résultats expérimentaux relatifs au palladium et à ses alliages sont fort incomplets. Le but de ce travail est de combler partiellement cette lacune par l'étude thermomagnétique de divers alliages riches en Pd avec les métaux Cu, Ag, Au, Al, Ga, Sn, Pb et Sb.

Un deuxième but était de chercher à mieux comprendre la signification de la constante Θ dans la loi de Weiss $\chi(T - \Theta) = C$.

Dans son rapport du congrès du magnétisme, M. Foëx a montré que Θ peut provenir de mécanismes divers, qui se superposent souvent et qu'il faudrait étudier séparément, lorsque les circonstances le permettent.

Le Pd et les alliages Pd-Au à réseau dilaté exempt d'hydrogène pouvaient fournir un cas idéal pour la mesure de la variation de Θ en fonction unique de la distance. Cette étude fait l'objet du chapitre II.

La méthode expérimentale employée pour les mesures thermomagnétiques est exposée dans le chapitre Ier.

Une analyse des résultats et un essai d'interprétation terminent ce travail.

CHAPITRE PREMIER

DISPOSITION DES EXPÉRIENCES

Méthode expérimentale. — Les mesures des susceptibilités ont été faites par la méthode d'attraction dans un champ non uniforme à l'aide de l'appareil à translation de MM. Foëx et Forrer (1).

Rappelons le principe de cette méthode, qui se prête très bien à des mesures relatives.

Sur une substance placée dans l'entrefer d'un électro-aimant agit la force :

$$f = m\chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

(m, masse de la substance, χ susceptibilité par gramme de substance, H champ magnétique, x direction du déplacement horizontal perpendiculaire au champ H).

Les pièces polaires de l'électro-aimant de Weiss utilisé sont spécialement étudiées pour présenter un maximum étalé du produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$ de sorte qu'une petite différence de position et de forme de l'échantillon en expérience ne modifie pas de façon appréciable la valeur de f.

Pour connaître la susceptibilité χ d'un corps de masse m, il suffit donc de placer une substance de masse m_0 et de susceptibilité connue χ_0 dans la même région de l'entrefer et de comparer les forces d'attraction f et f_0. On aura :

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0}{m} \frac{f}{f_0}.$$

La susceptibilité $\chi_0 = 103{,}35 . 10^{-6}$ à 17°8 de l'échantillon de pyrophosphate de manganèse étalon, dont je me suis servi, a été mesurée en valeur absolue par MM. Foëx et Forrer par comparaison avec l'eau $\chi_{H_2O} = -0{,}720 . 10^{-6}$ à 20° et avec des solutions paramagnétiques étudiées par la méthode d'ascension.

La force d'attraction f est compensée par une force directement opposée produite en envoyant un courant i dans les spires d'une bobine fixée à l'équipage mobile et située dans l'entrefer circulaire d'un aimant permanent fixe. Dans mes mesures i a toujours été inférieur à 5 mA, le rapport i/f est constant dans les limites de précision des mesures.

Pour la mesure des courants i traversant la bobine de compensation en série avec une résistance étalon de 10 ohms, je me suis servi d'un potentiomètre associé à un galvanomètre (résistance intérieure 70 ohms, sensibilité $22 . 10^{-9}$ A par millimètre à 1 m.). Aucune résistance supplémentaire dans le circuit du galvanomètre n'étant nécessaire pour rendre le système apériodique, la sensibilité est maxima. Les mesures sont rapides et donnent le courant de compensation i au dixième de μA près, c'est-à-dire avec une erreur qui reste inférieure à 2 o/oo dans le cas le plus défavorable.

La position d'équilibre est repérée au 1/10e de millimètre près à l'aide d'un miroir par la méthode habituelle de Poggendorff. Une déviation de 1 mm. correspond à un courant de compensation de 1,3 μA. La précision sur la mesure de i garde donc son entière signification. Malheureusement le zéro sur l'échelle n'est pas rigoureusement fixe et peut varier de quelques dixièmes de millimètre. Pour une température donnée, i est mesuré au moins à quatre reprises et on prend la moyenne des valeurs, différant rarement de plus de 1 o/oo.

J'ai fait varier de façon cyclique le courant d'excitation, qui définit l'intensité du champ H. Sa valeur maxima de 60 A est maintenue constante à 1/50 d'ampère près. Les pièces polaires étant écartées de 2,3 cm., le champ au maximum d'attraction est de l'ordre de 7 200 gauss. Le fer étant presque saturé pour la valeur maxima du courant magnétisant, le champ H est défini à quelques dix-millièmes près.

De ce qui précède, on peut déduire la précision sur la valeur de χ. Elle est dans la majorité des cas étudiés de l'ordre du millième et pour les alliages les moins magnétiques de 2 o/oo environ.

L'équipage mobile a été muni d'un support approprié en quartz, dont j'ai mesuré une fois pour toutes la correction diamagnétique aux différentes températures.

Suivant le poids de la substance en expérience, l'équipage mobile se déplace plus ou moins dans le sens horizontal. La position de la bobine de compensation dans l'entrefer de l'aimant permanent et la position de la substance dans l'entrefer de l'électro-aimant en sont modifiées. Il faut ramener la substance au maximum d'attraction en déplaçant l'électro-aimant et ramener la bobine de compensation dans une position identique par rapport à l'aimant permanent en déplaçant ce dernier à l'aide d'une vis.

On peut éviter ces déplacements à l'aide de cavaliers placés sur la tige mobile en dehors du champ magnétique de l'électro-aimant. Ces cavaliers compensent la différence de poids des échantillons en expérience par rapport à l'échantillon le plus lourd.

Plusieurs alliages étudiés sont enfermés dans des ampoules cylindriques en quartz, scellées à l'arc électrique. Pour la susceptibilité du quartz, j'ai trouvé entre la température ordinaire et 400° C la valeur constante $\chi = -0{,}402.10^{-6}$, valeur que j'ai adoptée pour le calcul de la correction relative au quartz des ampoules.

Mesure des températures. — Dans l'étude de la variation thermique de la susceptibilité, il est très important de pouvoir mesurer avec précision la température de la substance en expérience.

Le chauffage s'effectue au moyen d'un four électrique à résistance

muni d'une cloche en argent, à laquelle est soudé un couple de nichrome (ATE-BTE) [1].

Pour l'étalonnage du couple, j'ai pris soin de faire la mesure des températures repères dans des conditions identiques à celles qui se présentent lors de la mesure des attractions magnétiques. Il faut, en effet, tenir compte de ce que la soudure du couple n'est pas en contact direct avec la substance étudiée, mais se trouve à la partie inférieure de la cloche en argent.

La méthode la plus sûre est le repérage magnétique des températures, tel qu'il a été préconisé par Foëx (2).

Un premier point fixe sur l'échelle des températures est fourni par l'antimoine, dont le coefficient d'aimantation varie brusquement par fusion, à 630°5.

Dans le tableau suivant, la f. e. m. du couple, mesurée de 30 secondes en 30 secondes, lors du chauffage lent de la substance, a été mise en parallèle avec le déplacement du spot de l'appareil magnétique sur l'échelle.

F. e. m. du couple en mV :	26,2	27,01	27,12	27,25	27,26				
Position du spot en millimètres :	84	82	81	79	74				
27,276	27,273	27,276	27,279	27,275	27,280	27,305	27,37	27,46	
71	67	64	60	58	54	53	52	52	

La f. e. m. du couple est portée dans la figure 1 en fonction du temps ; la valeur 27 mV 276 a été adoptée pour la température de fusion de l'antimoine. Il ressort de la figure 1 que la croissance régulière de la f. e. m. du couple, c'est-à-dire de la température, est brusquement ralentie à la température de fusion du corps. J'ai essayé avec succès d'obverser ce même phénomène avec le zinc dont la chaleur de fusion est de 24,5 cal./g.

Comme deuxième point de repère, j'ai donc choisi le point de fusion du zinc, qui est de 419°45 C. Je disposais d'un zinc très pur « Merck » avec bulletin de garantie. D'après les mesures de Endo (3) le coefficient d'aimantation du zinc, à la fusion, passe de $-0{,}126.10^{-6}$ à $-0{,}098.10^{-6}$.

Voici les valeurs de la f. e. m. du couple mesurées de 30 secondes en 30 secondes, lors du chauffage d'un échantillon de zinc :

17 mV 930 18,035 18,143 18,144 18,145 18,245.

[1] Foëx et Forrer, *loc. cit.*

Au point de fusion du zinc la f. e. m. du couple est de 18 mV 144.

L'étude thermomagnétique d'un alun de chrome et de potassium pur, déshydraté par recuit pendant quelques heures à 450°, obéissant à la loi de Curie, m'a permis d'interpoler entre les points fixes et d'étendre l'étalonnage jusqu'à la température ordinaire.

Pour l'étude aux basses températures, j'ai utilisé un cryostat du type Lallemand (4). Le réservoir contenant le réfrigérant et coiffant la

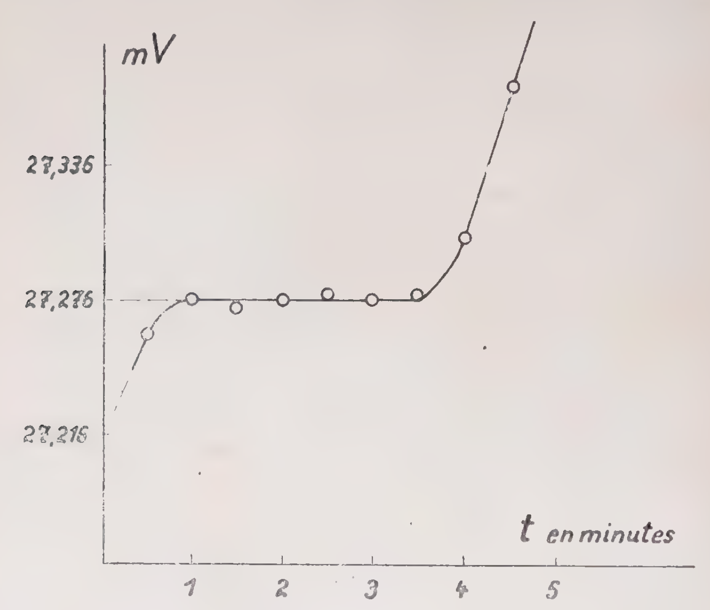


Fig. 1. — Palier de température au point de fusion de l'antimoine.

substance est constitué par un tube en T à double paroi, dans laquelle on peut faire un vide très poussé.

En laissant rentrer quelques traces de gaz dans l'espace annulaire, la conductibilité de cet espace augmente, l'air liquide distille plus rapidement et tout concourt à refroidir l'enceinte entourant la substance. L'ensemble de l'étuve est isolé thermiquement par un vase Dewar ouvert à la partie inférieure. En prenant de l'air liquide comme réfrigérant, ce cryostat permet de maintenir la substance en expérience pendant 20 minutes environ à n'importe quelle température comprise entre — 160° et la température ambiante.

La constance de la température est remarquable, mais entre deux mesures à température différente l'équilibre est lent à s'établir et

souvent compromis par la moindre fuite dans le système soumis à un vide plus ou moins poussé.

J'ai remplacé le courant d'hydrogène circulant à l'intérieur du cryostat par un courant d'azote, passant préalablement dans un piège à air liquide, ceci pour éviter tout échange possible entre l'hydrogène et le palladium hydrogéné en expérience.

Description et étalonnage du thermomètre a résistance. — Pour la mesure des basses températures, j'ai adapté aux mesures thermo-

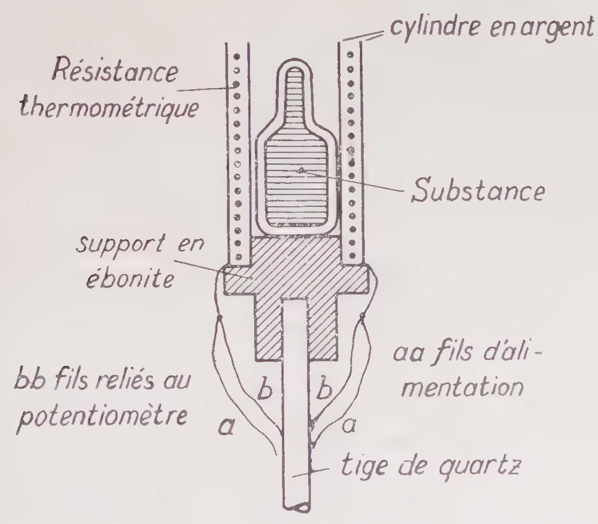


Fig. 2. — Thermomètre à résistance.

magnétiques un thermomètre à résistance à fil d'or. Les qualités requises sont :

1° Identité entre la température de la substance en expérience et celle de la résistance thermométrique.

2° Uniformité de la température.

3° Correction du diamagnétisme bien définie pour chaque température.

Le système suivant a été adopté et a donné entière satisfaction (fig. 2).

Sur un petit cylindre en argent C de 20 mm. de haut et de 9 mm. de diamètre, isolé par une feuille de papier mince enduit de vernis cellulosique, j'ai enroulé environ 40 spires de fil d'or. Un deuxième cylindre en argent, isolé de la même façon et de 10 mm. de diamètre,

coiffe la résistance et en uniformise la température. Les points de raccord en a, b avec du fil de cuivre ont été réalisés par soudure directe.

Le tout est fixé sur la tige de quartz de l'équipage mobile par l'intermédiaire d'un support en ébonite diamagnétique.

La résistance R du thermomètre à la température t, est donnée par :

$$R = R_0(1 + at + bt^2).$$

Pour stabiliser la résistance du thermomètre, je lui ai fait subir plusieurs cycles entre la température ambiante et celle de l'air liquide.

Au point de fusion de la glace, R prend la valeur $R_0 = 3{,}2025$ ohms.

Par comparaison avec des thermomètres à mercure au 1/20e de degré R a été mesuré à diverses températures entre 0° et 90° C. Dans un petit appareil à liquéfaction sous faible pression, de l'oxygène liquide a été préparé à partir d'un permanganate de potassium très pur. L'ébullition de l'oxygène liquide pur $t = -183{,}00 + 0{,}0126\,(p - 760)$ donne un point de repère très sûr, le thermomètre y étant directement immergé.

La connaissance de R à différentes températures permet le calcul des constantes a et b. J'ai trouvé finalement que :

$$R = 3{,}2025(1 + 3{,}306.10^{-3}\,t + 2{,}1.10^{-7}\,t^2).$$

Pour vérifier l'étalonnage du thermomètre j'ai utilisé une ampoule d'alun de chrome et de potassium et trouvé les résultats rassemblés dans le tableau ci-après :

T°K	$\chi_m . 10^6$	$\chi_m(T + 0°2) . 10^3$
291,5	6 387	1 863
319,7	5 817	1 861
306,5	6 064	1 860
270,8	6 871	1 862
253,6	7 333	1 861
263,9	7 142	1 864
208,0	8 934	1 860
163,3	11 406	1 865
141,9	13 082	1 859
161,4	11 522	1 862
291,0	6 381	1 858

χ_m représente la susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme sous-jacent de l'atome porteur de moment et du diamagnétisme important des anions et des 12 molécules d'eau.

La constance du produit $\chi_m(T + 0°2)$ est une vérification satisfai-

sante de la courbe d'étalonnage du thermomètre à résistance. La constante de Curie 1,861 est très voisine de celle que Mlle Serres a déterminée sur un alun de chrome pur : 1,867.

Propriétés magnétiques du palladium. — Les mesures ont porté sur du palladium Heraeus et du palladium physiquement pur Marret-Bonnin.

Un recuit de 24 heures à 700° a précédé les mesures thermomagnétiques.

Pour le palladium Marret-Bonnin la susceptibilité a été corrigée du diamagnétisme en utilisant la valeur $\chi_D = -0{,}545.10^{-6}$ déterminée par Kopp. Cette correction conduit dans la représentation graphique $1/\chi, T$ à une droite de Weiss entre 180° et 650° C avec les valeurs suivantes pour le point de Curie Θ et la constante de Curie C :

$$\Theta = -226{,}8 \qquad C = 0{,}003070.$$

Entre 180° et 460° M. Foëx avait trouvé :

$$\Theta = -226{,}5 \quad \text{avec} \quad C = 0{,}003044$$

et Kopp entre 170° et 760° :

$$\Theta = -227{,}8 \quad \text{avec} \quad C = 0{,}003060.$$

Au-dessous de 180° des écarts sensibles avec la loi de Weiss se font sentir. La courbe des inverses tourne sa concavité vers le haut. A température ambiante la susceptibilité corrigée est de 1,3 o/o plus petite que celle calculée à partir de la loi de Weiss valable aux températures plus élevées. Remarquons que pour l'intervalle de températures compris entre 180° et 650° C, la moyenne des écarts avec cette loi n'est que de 0,5 o/oo.

La précision du millième admise pour la mesure sur χ n'a donc pas été surestimée. L'échelle des températures est déterminée au 1/10° de degré près. Une évolution éventuelle des propriétés du couple a été recherchée par une deuxième étude thermomagnétique du palladium à la fin des mesures sur les alliages. Les nouveaux points se placent bien sur la droite obtenue précédemment ; le couple n'avait donc pas évolué de façon sensible au cours des mesures.

Pour le Pd Heraeus la correction $\chi_D = -0{,}545$ donne dans la représentation en $1/\chi, T$ une courbe convexe vers l'axe des températures. La correction de diamagnétisme inhabituelle de $-0{,}728.10^{-6}$ conduit à une bonne droite entre la température ambiante et 630° avec les valeurs :

$$\Theta = -302{,}9 \quad \text{et} \quad C = 0{,}00357_3.$$

TABLEAU I

Pd Marret-Bonnin : $C_m = 0,3275$ $\theta = -226,8$ $\mu_W = 8,03$

t	$\chi . 10^6$	$\chi + 0,545$	$C . 10^6$
14,5	5,338	5,883	(3 027)
88,7	4,641	5,186	(3 053)
139,1	4,233	4,778	(3 054)
193,9	3,876	4,421	3 068
276,2	3,411	3,956	3 070
338,9	3,111	3,656	3 067
412,2	2,823	3,368	3 072
463,2	2,643	3,188	3 070
527,1	2,445	2,990	3 071
593,1	2,262	2,807	3 068
647,5	2,130	2,675	3 070
312,8	3,229	3,774	3 067
88,6	4,638	5,183	(3 049)
13,3	5,362	5,907	(3 031)

Pd Heraeus : $C_m = 0,3812$ $\theta = -302,9$ $\mu_W = 8,66$

t	$\chi . 10^6$	$\chi + 0,728$	$C . 10^6$
240,6	3,657	4,385	3 581
145,3	4,223	4,951	3 572
60,1	4,892	5,620	3 575
13,6	5,334	6,062	3 575
508,8	2,566	3,294	3 574
562,8	2,400	3,128	3 562
629,5	2,238	2,966	3 576
450,1	2,746	3,474	3 565
386,2	2,985	3,713	3 573
323,4	3,247	3,975	3 575

CHAPITRE II

COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DU PALLADIUM HYDROGÉNÉ. LE PALLADIUM β DÉGAZÉ. LE SYSTÈME PALLADIUM-OR HYDROGÈNE

INTRODUCTION. — Une étude sommaire des diverses propriétés physiques du palladium hydrogéné avec de nombreuses références bibliographiques ne couvre pas moins de 140 pages dans le *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie* (1942). Je rappellerai briève-

ment les principaux faits connus en ce qui concerne la structure et le comportement magnétique du système Pd-H.

Le palladium cristallise dans le réseau cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin de $3,88_2$ Å. Par insertion d'hydrogène dans son réseau, seules les distances interatomiques du palladium sont modifiées. Il se forme tout d'abord une phase α, pour laquelle l'arête a du cube élémentaire passe de $3,88_2$ à $3,88_5$ Å, puis se développe une phase β de même structure, mais dont le paramètre cristallin est de 4,01 Å. Lorsque l'ensemble du métal a réalisé la structure β, le paramètre croît régulièrement de 4,01 à 4,045 Å, valeur limite (5).

Rosenhall (6) a mesuré le paramètre du palladium hydrogéné en fonction de la concentration H/Pd, c'est-à-dire en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène par atome de palladium. Il trouve pour la limite inférieure de la phase β la concentration H/Pd $= 0,64 \pm 0,005$ avec un paramètre de 4,02 Å.

Biggs et Svensson (7, 8) ont mesuré la susceptibilité χ du palladium hydrogéné à la température ambiante. En portant χ en fonction de la concentration H/Pd on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses à 0,65 H/Pd.

L'insertion de 65 atomes d'hydrogène suffit pour annuler le paramagnétisme de 100 atomes de palladium. La connaissance de la susceptibilité à une seule température n'étant pas suffisante pour caractériser l'état magnétique d'une substance, il a paru intéressant de connaître la variation de la constante de Curie et du point de Curie en fonction de H/Pd.

Il est possible de conserver la structure β à réseau dilaté (9) après extraction de la totalité de l'hydrogène contenu dans le métal par décharge électrique en atmosphère raréfiée à la température ordinaire. Le palladium dégazé à structure β ne diffère du palladium pur que par un accroissement notable du paramètre cristallin qui passe de $3,88_2$ Å à 4,02 Å. Son comportement magnétique pourrait donner de précieux renseignements sur la variation avec la distance des actions mutuelles entre atomes magnétiques. Le tableau ci-après résume les principaux résultats connus (a : arête du cube élémentaire, R = résistivité, Δ : dureté Brinnel et χ susceptibilité spécifique).

	a Å	R/R_0	Δ	$\chi \cdot 10^{-6}$
Pd pur	$3,88_2$	1	45	6,1
Pd β	4,020	1,69	77	0,01
Pd β dégazé	4,020	1,69	77	0,01
Recuit à 600°	$3,88_2$	1	45	6,1

La valeur de la susceptibilité χ est empruntée au travail de Michel et Galissot (10). D'après ces mesures la faible valeur de χ pour la phase β serait due à la modification importante des distances interatomiques et non à la présence de l'hydrogène.

L'analyse thermique différentielle (11) d'un échantillon de palladium chargé en phase β et d'un échantillon dégazé à structure β vient confirmer l'existence du palladium à réseau dilaté, exempt d'hydrogène.

Pour l'échantillon chargé d'hydrogène, on constate dès la température ordinaire une absorption de chaleur, due au départ de l'hydrogène, puis une importante anomalie exothermique qui se produit vers 300°, due à la contraction du réseau. Pour l'échantillon préalablement dégazé, on n'observe que l'effet thermique dû à la contraction du réseau.

Mesures thermomagnétiques sur le palladium hydrogéné. — Les mesures ont été effectuées sur du palladium Heraeus en forme de plaquettes de 1/10 de millimètre d'épaisseur et sur du palladium physiquement pur Marret-Bonnin en forme de fil de 0,5 mm. de diamètre.

Le palladium est chargé électrolytiquement dans un bain d'acide sulfurique avec une anode en platine sous une densité d'environ 20 mA/cm². Les échantillons chargés en hydrogène sont lavés à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther avant d'être pesés. L'augmentation de poids subie permet de calculer la teneur en hydrogène. La microbalance utilisée a une sensibilité de 0,002 mg., ce qui correspond à :

$$11{,}2 . 0{,}002 = 0{,}022 \text{ cm}^3 \text{ d'hydrogène}$$

à 0° et 76 cm. de mercure.

L'erreur commise sur la valeur de la concentration H/Pd est toujours inférieure à 1/2 o/o.

Pour les mesures thermomagnétiques l'intervalle de température est limité vers les températures croissantes par la désorption de l'hydrogène due à l'échauffement, et vers les basses températures par l'anomalie cryomagnétique du palladium.

En portant les constantes de Curie en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène par atome de palladium, on observe une assez bonne droite (fig. 3) entre 0,07 et 0,5 H/Pd, dont le prolongement coupe l'axe des abscisses à 0,64 H/Pd.

Les alliages à très faible teneur en hydrogène $PdH_{0,035}$, $PdH_{0,05}$ et $PdH_{0,07}$ conduisent à un moment constant de 7,85 μ_W et des points de Curie Θ légèrement croissants avec la concentration en hydrogène.

Les alliages $PdH_{0,59}$ et $PdH_{0,60}$, contenant plus d'un atome d'hydrogène par deux atomes de palladium ont des points de Curie fortement négatifs. La variation de Θ n'est linéaire, ni en fonction de la concentration H/Pd (fig. 4), ni en fonction de la concentration en Pd.

Contrairement à ce qui est souvent le cas en paramagnétisme, les Θ ne sont donc pas proportionnels aux constantes de Curie.

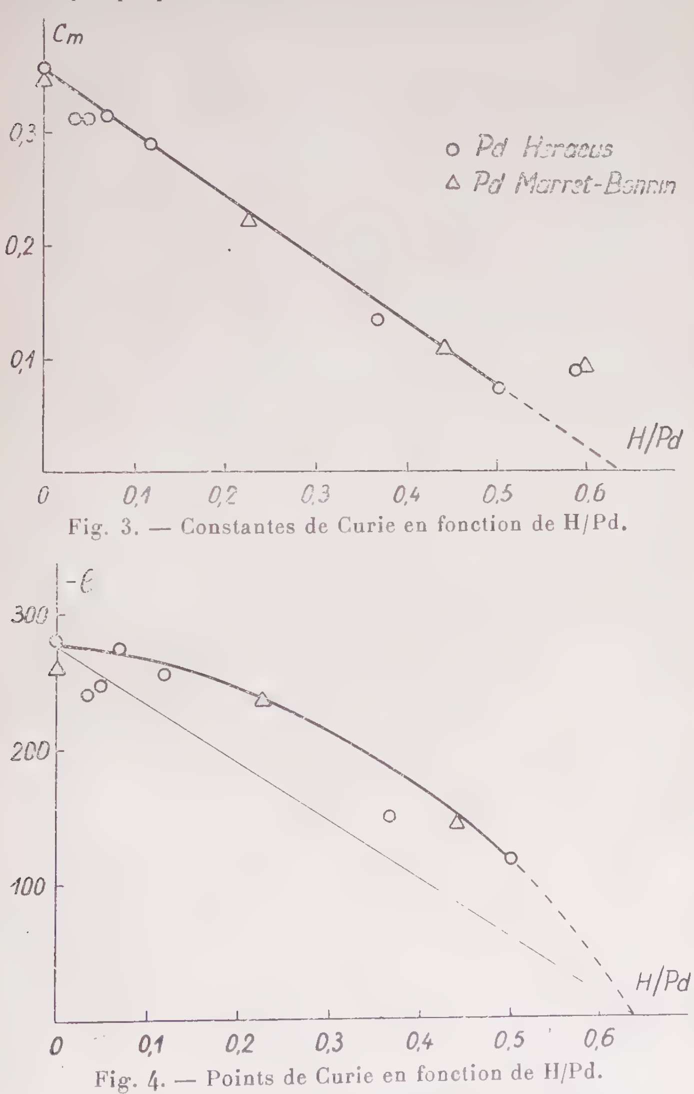


Fig. 3. — Constantes de Curie en fonction de H/Pd.

Fig. 4. — Points de Curie en fonction de H/Pd.

Pour les alliages dont la constante de Curie se place sur la droite de la figure 3, les Θ portés en ordonnées avec les moments correspondants en abscisses se placent assez bien sur une droite et tendent vers la valeur zéro pour un moment nul (fig. 5).

Les conclusions que l'on peut tirer de cette étude seront examinées ultérieurement au chapitre IV. Dans le tableau I sont rassemblés les résultats des mesures.

L'erreur relative sur C_m et Θ augmente rapidement avec la concentration en hydrogène pour atteindre finalement quelques pourcents. La précision sur la mesure de la susceptibilité de l'alliage est toujours supérieure à 2 o/oo, mais l'importance de la correction diamagnétique uniformément appliquée à tous les alliages devient primordiale et

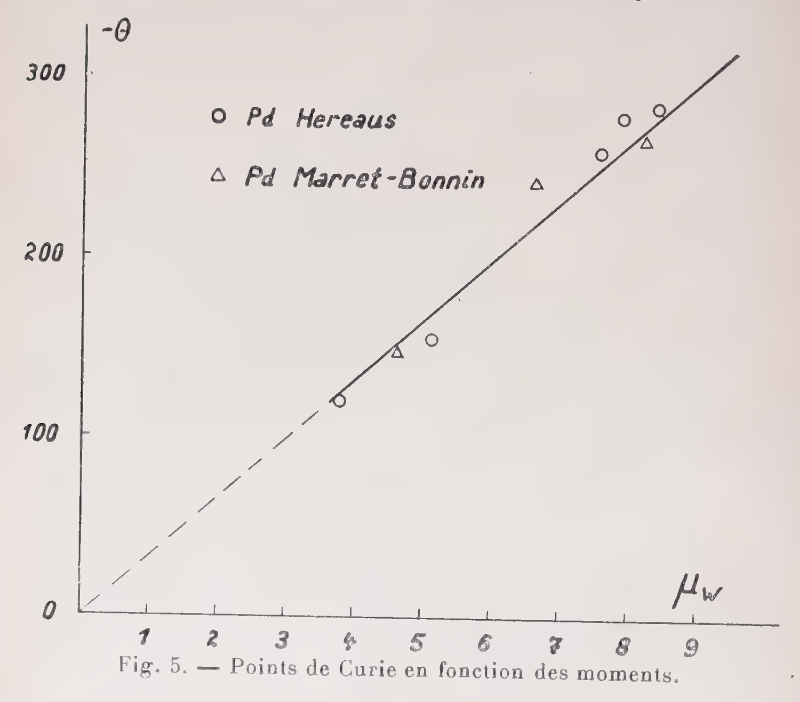


Fig. 5. — Points de Curie en fonction des moments.

l'intervalle des températures accessible aux mesures n'est plus que d'une cinquantaine de degrés.

Remarquons que le palladium Marret-Bonnin, qui, entre 200° et 650°, suit la loi de Weiss avec $\mu_W = 8{,}03$ et $\Theta = -226{,}7$ est caractérisé entre $-80°$ et $+20°$ C par un moment de 8,26 μ_W et un point de Curie $\Theta = -262{,}0$.

On est cependant en droit de comparer les propriétés magnétiques du Pd pur et des alliages Pd-H dans ce même intervalle de températures.

L'anomalie cryomagnétique y est déjà sensible mais ne devient primordiale qu'en dessous de $-100°$.

TABLEAU II

Les notations suivantes ont été utilisées :
μ_W : moment en magnétons de Weiss.
C : constante de Curie.
Θ : point de Curie paramagnétique.
C_m : constante de Curie moléculaire.
t : températures centigrades.
χ : susceptibilité spécifique.
I : intervalle de température de la droite.

Pd Marret-Bonnin :

$C_m = 0{,}3465$ $\Theta = -262{,}0$ $\mu_W = 8{,}26$ $I = -80$ à $+20°$.

t	$\chi.10^6$	$\chi + 0{,}545$	$C,10^6$
16,5	5,336	5,881	3 244
7,7	5,437	5,982	3 247
— 32,3	5,900	6,445	3 241
— 83,2	6,648	7,193	3 250
22,2	5,275	5,820	3 244
— 156,2	7,812	8,357	(3 174)
— 96,1	6,842	7,387	3 249
— 20,3	5,777	6,387	3 260
— 39,4	6,027	6,572	3 263
9,8	5,425	5,970	3 258
— 28,9	5,888	6,433	3 261

Pd Marret-Bonnin H/Pd = 0,225 :

$C_m = 0{,}223_2$ $\mu_W = 6{,}63$ $\Theta = -237{,}7$ $I = -40$ à $+20°$.

t	$\chi.10^6$	$\chi + 0{,}545$	$C.10^6$
16,3	3,423	3,968	2 092
— 5,9	3,596	4,141	2 091
— 16,3	3,685	4,230	2 092
— 35,1	3,854	4,399	2 093
— 70,6	4,203	4,748	2 090
— 73,8	4,231	4,776	(2 087)
— 84,7	4,335	4,880	(2 080)
— 98,6	4,456	5,001	(2 062)
3,7	3,520	4,065	2 092

Pd Marret-Bonnin H/Pd = 0,44 :

$C_m = 0{,}1098$ $\mu_W = 4{,}65$ $\Theta = -145$ $I = -30$ à $+25°$.

t	$-\chi.10^6$	$\chi + 0{,}545$	$C.10^6$
15,7	1,827	2,372	1 029
1,2	1,906	2,451	1 028
— 3,5	1,975	2,520	1 030
— 27,1	2,083	2,628	1 028
— 48,3	2,215	2,760	(1 021)
— 70,7	2,376	2,921	(1 015)
24,6	1,779	2,324	1 029

Pd Marret-Bonnin H/Pd = 0,60 :

$C_m = 0{,}0930$ $\mu_W = 4{,}28$ $\Theta = -384{,}7$ $I = -40$ à $+20°$.

t	$\chi.10^6$	$\chi + 0{,}545$	$C.10^6$
22,3	0,737	1,282	872
— 0,1	0,781	1,326	872
— 27,2	0,839	1,384	873
— 35,7	0,856	1,401	872
— 51,3	0,886	1,431	(868)
19,1	0,741	1,286	871

Pd Heraeus :

H/Pd	μ_W	C_m	$-\Theta$	I
0	8,38	0,3567	282	13 à 200
0,035	7,85	0,3130	242,5	— 70 à 20
0,05	7,85	0,3130	249,5	— 60 à 20
0,07	7,86	0,3138	276,0	— 70 à 20
0,118	7,55	0,2895	256	14 à 100
0,366	5,17	0,1342	149,8	14 à 80
0,502	3,82	0,074	117,8	14 à 100
0,59	4,17	$0{,}088_3$	481,3	15 à 75

Palladium dégazé a structure β. — Après un court séjour à Vitry dans le laboratoire de M. Chaudron, j'ai construit un appareil en tout

point analogue à celui qui y fonctionne depuis plusieurs années et conçu pour l'extraction des gaz dans les métaux (12) [1].

La partie essentielle en est le tube à décharge dont l'échantillon forme la cathode. Ce tube est alimenté sous des tensions allant jusqu'à 120 000 volts environ par une bobine de Ruhmkorff associée à un Wehnelt électrolytique. Par bombardement anodique les molécules gazeuses en surface sont ionisées et entraînées dans le champ électrique. Le renouvellement s'effectue par diffusion dans le métal.

Une expérience effectuée à blanc sur du palladium Marret-Bonnin préalablement recuit sous vide à 600° pendant 12 heures, a donné lieu aux observations suivantes. Lorsque le vide est très poussé, aucune décharge n'est possible. Une faible rentrée d'air amorce la décharge. Après 5 heures de fonctionnement ininterrompu, l'échantillon pesé avant et après le bombardement anodique accuse une diminution de poids de 0,9 mg., ce qui correspondait à 0,6 o/oo. Après plusieurs semaines de fonctionnement, un dépôt métallique s'est formé sur les parois de tube à décharge.

La teneur en hydrogène des divers échantillons étant déterminée par pesée, cette diminution de poids due au départ d'atomes de palladium n'est nullement à négliger, car 1 mg. correspond à 11,2 cm³ d'hydrogène à 0° et 76 cm. de mercure.

J'ai pris soin de calculer la teneur en hydrogène des échantillons partiellement dégazés par pesée après l'extraction à froid et après recuit de courte durée au rouge vif.

Deux échantillons chargés respectivement à 0,80 et 0,73 H/Pd et soumis pendant environ une semaine à la décharge ont cédé une partie de leur hydrogène jusqu'à la concentration de 0,68 H/Pd pour l'un et 0,60 H/Pd pour l'autre.

Un échantillon chargé à 0,83 H/Pd a cédé après un bombardement anodique s'étendant sur plusieurs semaines une partie notable de son hydrogène avec la concentration de $H/Pd = 0,225$.

Son étude thermomagnétique (tableau II) a conduit à une constante de Curie moléculaire $C_m = 0,223_2$ et à un point de Curie $\Theta = -237,7$ entre $-40°$ et $+20°$.

Cette valeur de C_m se place bien sur la droite obtenue par l'étude des constantes de Curie observées sur des échantillons chargés par électrolyse. J'ai essayé une autre méthode d'obtention de Pd dégazé à structure β. Un échantillon sous forme de fil est chargé électrolytique-

[1] Je remercie ici vivement M. Chaudron pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans ses laboratoires et pour l'intérêt porté à mes travaux, qui ont été grandement facilités par ses nombreux conseils. Je le remercie encore d'avoir bien voulu me confier un échantillon Pd-Au préparé et étudié dans son laboratoire.

ment dans un bain d'acide sulfurique maintenu à une température comprise entre — 35° et 0° suivant les cas.

L'allongement du fil convenablement tendu est observé au cathétomètre et correspond à l'accroissement du paramètre cristallin. Pour un fil de 121 mm. de longueur l'allongement maximum était de 4,5 mm. A la saturation on inverse l'électrolyse et l'oxygène se dégage à l'électrode formée par le palladium hydrogéné. La vitesse de désorption peut être ralentie à volonté en réglant la densité de courant. Les divers essais ont été effectués à 0°, — 10°, — 25° et — 35°, ce qui devrait grandement favoriser la conservation de la structure β.

Dans tous les cas observés, le départ de l'hydrogène était accompagné par un raccourcissement correspondant du fil donc par un retour au paramètre cristallin normal.

Je n'ai finalement pu obtenir du palladium complètement dégazé à structure β.

Le système palladium-or-hydrogène. — Les alliages ternaires PdAuH perdent au voisinage de 0° la totalité de leur hydrogène après un séjour de plusieurs jours à l'air, tout en conservant le paramètre initial élevé (13).

Pour un alliage renfermant 25 o/o d'or en poids, le paramètre peut prendre toutes les valeurs intermédiaires entre 3,91 et 4,01 Å (paramètre atteint par saturation). L'obtention d'une phase métastable à paramètre dilaté totalement privée d'hydrogène permettrait de mesurer l'influence de la variation du paramètre cristallin sur le point de Curie paramagnétique et sur le moment dans des conditions idéales.

Mes essais ont porté sur l'échantillon même ayant servi aux expériences de J. Talbot (13) et ont donné lieu aux observations suivantes.

Après chargement électrolytique, lavage à l'eau distillée et à l'éther, cet alliage à 25 o/o d'or, qui peut s'écrire $PdAu_{0,181}$ avait la composition $PdAu_{0,181}H_{0,492}$. La désorption de l'hydrogène aux environs de 0° a été suivie par pesées à la microbalance de 24 heures en 24 heures. L'expérience a été répétée plusieurs fois, la température pendant la désorption ayant été maintenue à — 10° et — 25° environ par l'intermédiaire d'un mélange de glace et de $CaCl_2$. Seule la vitesse de la désorption en est ralentie, mais dans aucun cas la désorption n'a été totale. J'ai toujours obtenu un alliage ternaire de composition voisine de $PdAu_{0,181}H_{0,32}$.

Des essais analogues effectués sur les alliages $PdAu_{0,143}H_{0,516}$ et $PdAu_{0,01}H_{0,72}$ ont conduit après 4 jours et 12 jours respectivement aux alliages PdAu[illegible]H[illegible] et PdAu[illegible]H[illegible]. Les courbes de désorption ont été portées en fonction du nombre de jours sur la figure 6. Comme ordonnée j'ai choisi le nombre d'atomes d'hydrogène par atome de palladium.

Je n'ai donc pu observer qu'un départ partiel de l'hydrogène jusqu'à la concentration limite de H/Pd = 0,32 environ et n'ai pu obtenir un alliage palladium-or à réseau dilaté complètement dépourvu d'hydrogène.

Il est cependant intéressant de noter que la valeur 0,32 obtenue pour trois alliages différents est en rapport simple avec la concentration H/Pd = 0,64 pour laquelle la susceptibilité du palladium hydrogéné s'annule.

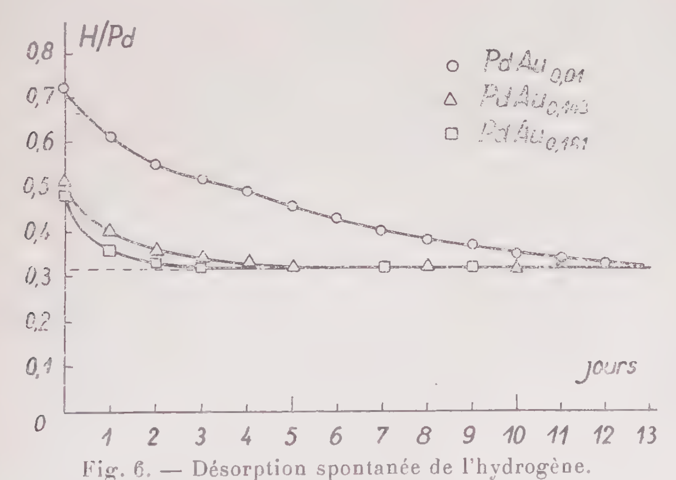


Fig. 6. — Désorption spontanée de l'hydrogène.

Par la méthode de l'électrolyse inversée dans un bain électrolytique maintenu à 0°, on peut déshydrogéner totalement ces alliages chargés à saturation. Mais la susceptibilité magnétique mesurée à 0° est la même que celle mesurée après un recuit au rouge vif.

Les alliages étaient laminés sous forme de plaque de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. On observe au début de la charge électrolytique une déformation de la plaque due à l'accroissement de paramètre plus rapide sur la face tournée vers l'anode. Pendant l'électrolyse inversée, on observe le phénomène inverse et j'en ai conclu que le réseau de ces alliages n'était pas resté dilaté.

CHAPITRE III

LES ALLIAGES DE PALLADIUM AVEC DES MÉTAUX NON MAGNÉTIQUES

Pureté des métaux. — Le palladium, servant de métal de base pour tous les alliages étudiés, provient de la maison Marret-Bonnin de Paris et a été spécialement purifié pour nos études magnétiques. La

susceptibilité à 20° centigrades a été trouvée égale à $\chi_{20^\circ} = 5,276.10^{-6}$ valeur qui excède de moins de 2 o/oo la valeur $\chi_{20^\circ} = 5,268.10^{-6}$ trouvée par Kopp.

Les métaux Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb et Sb ont été choisis parmi les plus purs accessibles dans le commerce. Vue la forte teneur de la majorité des alliages en palladium physiquement pur, la proportion des impuretés sera dans tous les cas étudiés bien inférieure au millième. En comparant les susceptibilités à température ambiante à celles observées par d'autres auteurs, j'ai pu conclure à l'absence de traces de fer métallique.

Préparation des alliages. — La plupart des alliages ont été préparés au four à haute fréquence par chauffage direct sous faible pression d'argon dans des creusets d'oxyde de beryllium ou de magnésie. Seuls les alliages Pd-Ag et Pd-Au ont été fondus à l'air libre.

Comme il s'agissait toujours de masses très petites de l'ordre de 1 à 3 g. et que les points de fusion s'échelonnent entre 1 400° et 1 550° C, j'ai construit et adapté au four H. F. une bobine d'induction de self appropriée et de dimensions aussi réduites que possible pour concentrer le maximum de flux électromagnétique dans un volume réduit. Même avec cette bobine certains alliages de volume trop faible ne fondaient pas. Il fallait donc avoir recours à la fusion par chauffage indirect.

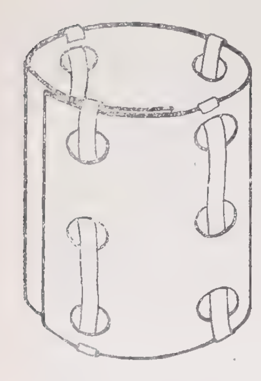


Fig. 7. — Cylindre de molybdène.

En partant de plaques de molybdène ou de tantale de 0,3 mm. d'épaisseur, j'ai confectionné de petits cylindres entourant complètement le creuset. Le plus souvent ces cylindres fondaient prématurément suivant la génératrice où se trouvaient les points de suture.

Après quelques tâtonnements, j'ai confectionné des cylindres ne présentant pas cet inconvénient en les perçant de trous et les cousant à l'aide de lames en molybdène suivant quatre ou six génératrices réparties sur toute la surface latérale (fig. 7). Pour éviter toute distillation de molybdène dans les alliages, les creusets étaient recouverts d'un couvercle en alumine.

L'homogénéité des alliages est assurée par une fusion répétée, pendant laquelle on observe un brassage énergique de la masse liquide par les courants induits.

La composition des alliages est connue par pesées des éléments constituants. Toutes mes fusions sont accompagnées d'une perte de poids. Il n'est nullement aisé de se faire une idée de l'erreur commise

sur la composition exacte d'un alliage, car le palladium pur subit lui-même une perte de poids appréciable au cours d'une fusion et recouvre les parois du creuset d'une mince couche métallique.

A titre d'exemple, j'ai rassemblé dans le tableau suivant les poids et les pertes de poids en milligrammes après une première et une deuxième fusion sous faible pression d'argon du palladium pur et de quelques alliages Pd-Cu.

	Pd pur	24 o/o Cu	32 o/o Cu	40 o/o Cu
Pd mg	2 636,2	2 140,7	2 310,8	2 034,0
Cu mg	0	402,7	647,9	807,7
Poids total en mg . .	2 636,2	2 543,4	2 958,7	2 841,7
Après la 1re fusion . .	2 629,7	2 534,8	2 947,3	2 836,0
Δp_1 en mg. . . .	6,5	8,6	11,4	5,7
Après la 2e fusion . .	2 625,1	2 525,0	2 939,1	2 830,2
Δp_2 en mg. . . .	4,6	9,8	8,2	5,8

Si dans le cas des alliages PdCu la perte de poids observée correspondait uniquement à l'évaporation du cuivre, l'erreur sur la composition deviendrait considérable, de l'ordre de 1 o/o. La couleur et une analyse chimique qualitative du dépôt métallique sur les parois du creuset montrent que la perte de poids est due en majeure partie à l'évaporation du palladium.

Préparation de l'échantillon étudié. — Après la fusion, l'échantillon est martelé et laminé pour lui donner une forme adaptée au support en quartz. Pendant l'opération, pour lui conserver sa malléabilité, on le recuit à plusieurs reprises au rouge vif. Pour le débarrasser de traces possibles de fer, on le chauffe dans l'acide chlorhydrique.

L'échantillon ayant la forme voulue, on le pèse au dixième de milligramme près. En général, les échantillons pesaient entre 2 et 3 g.

Après un recuit de 12 à 48 heures à des températures supérieures à celles qui sont atteintes dans les mesures thermomagnétiques, les résultats sont fidèles et les courbes réversibles.

Précision sur C_m et Θ_p des alliages. — Le pourcentage en masse x du palladium dans un alliage intervient dans le calcul de la susceptibilité rapportée au palladium seul.

On a $x = \frac{m - m_1}{m}$ où m est la masse totale de l'alliage et m_1 la masse du métal ajouté.

$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta m_1}{m - m_1}$ conduit à une erreur relative sur x de 2 o/oo, si on évalue l'erreur maxima commise sur la masse de m_1 à 4 mg. et si $m - m_1$ est de l'ordre de 2 g.

Une dernière cause d'erreur sur χ, mais non la moins importante, surtout pour les alliages faiblement magnétiques, provient de l'incertitude sur la correction diamagnétique à faire.

J'ai corrigé la susceptibilité massique de chaque alliage de la valeur :

$$\chi_d = -x.0{,}545 + (1 - x)\chi_1$$

où x est le pourcentage en masse du palladium et χ_1 la susceptibilité massique du métal ajouté. Il est difficile d'évaluer l'erreur introduite par cette correction de diamagnétisme automatique. Pour les alliages Sn-Zn la susceptibilité varie linéairement en fonction de la concentration atomique. Pour les or-cuivre et pour les or-argent par contre, Vogt (14) a observé des écarts à cette loi pouvant atteindre 12 o/o.

La susceptibilité χ_m par atome gramme de palladium dans un alliage est calculée à partir de la susceptibilité χ par gramme d'alliage de la manière suivante :

$$\chi_m = 106{,}7.x(\chi + \chi_D).$$

La constante de Curie C_m est donnée par :

$$C_m = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{\chi_{2_m}} - \frac{1}{\chi_{1_m}}}$$

où χ_{2_m} et χ_{1_m} sont les susceptibilités atomiques aux températures T_2 et T_1.

Dans le tableau suivant j'ai rassemblé mes estimations sur les erreurs relatives maxima sur χ_m et C_m et sur l'erreur absolue $\Delta\Theta$ commise sur Θ_p en fonction de la concentration électronique C_e.

C_e	$\frac{\Delta\chi_m}{\chi_m}$	$\frac{\Delta C_m}{C_m}$	$\Delta\Theta°$
0	2 o/oo	5 o/oo	3
10	4,5 o/o	10 »	12
20	6 o/oo	13 »	20
30	9 »	19 »	35
40	20 »	41 »	115

Les alliages Pd-Ag, Pd-Cu et Pd-Au.

Résultats antérieurs. — Svensson (15) a mesuré la susceptibilité des Pd-Ag et Pd-Cu à température ambiante dans tout l'intervalle des concentrations. Pour étalonner son appareil de mesure, il a admis pour le palladium pur la valeur $\chi_m = 590 . 10^{-6}$, alors que mes mesures conduisent à la valeur $\chi_m = 563 . 10^{-6}$. A titre de comparaison, j'ai

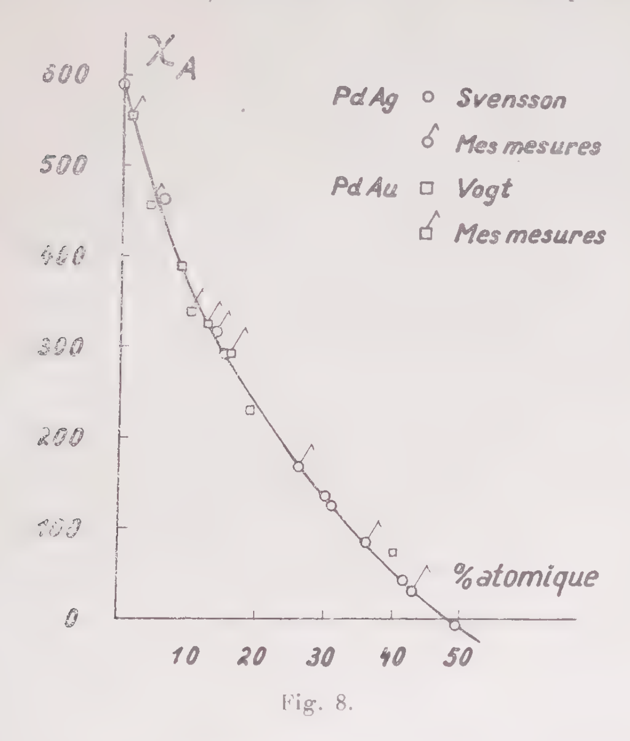


Fig. 8.

reproduit la courbe obtenue par Svensson (fig. 8) pour les PdAg en y portant mes valeurs multipliées par $\frac{590}{563} = 1,048$.

χ_A représente la susceptibilité massique multipliée par le poids atomique moyen de l'alliage. Sur la même figure j'ai placé les points obtenus par Vogt (14) pour les Pd-Au et les points que j'ai obtenus.

La concordance est satisfaisante, ce qui est un indice sûr, que la susceptibilité à température ambiante de ces alliages ne dépend pas notablement des traitements thermiques et de la provenance des métaux, pourvu qu'ils soient purs.

Rappelons que le palladium forme avec l'argent, le cuivre et l'or une suite ininterrompue de solutions solides.

Les alliages Pd-Ag. — Mes mesures ont porté sur 5 alliages recuits à l'air libre pendant 48 heures à 800° (tableau III). Les résultats relatifs à l'alliage à 40 o/o atomique d'argent seront décrits ultérieurement. La constance du produit $\chi_m(T - \Theta_p)$ reporté dans la dernière colonne du tableau III montre que les écarts à la loi de Weiss sont dans la limite des erreurs expérimentales.

TABLEAU III

PdAg 13,9 o/o Ag atom.

$C_m = 0{,}3170$ $\mu_W = 7{,}90$ $\Theta_p = -446$ $I = 260$ à 560.

t °C	$10^6\ \chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m\ (T - \Theta_p)$
14,9	2,862	416,6	(0,3015)
564,9	1,511	248,9	0,3170
563,0	1,515	249,4	0,3172
515,5	1,591	258,9	0,3169
441,2	1,726	275,6	0,3169
460,1	1,700	272,4	0,3184
416,6	1,772	281,3	0,3166
378,3	1,855	291,6	0,3170
327,5	1,968	305,7	0,3168
270,2	2,115	323,9	0,3170
89,9	2,631	387,9	(0,3098)
191,6	2,325	350,0	(0,3151)
257,6	2,135	326,4	(0,3154)

PdAg 25,8 o/o atom.

$C_m = 0{,}2813$ $\mu_W = 7{,}44$ $\Theta_p = -674{,}4$ $I = 230$ à 610.

t °C	$10^6\ \chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m\ (T - \Theta_p)$
15,0	1,522	285,2	(0,2745)
88,1	1,412	269,3	(0,2789)
253,7	1,174	235,0	0,2823
281,6	1,132	228,9	0,2814
316,4	1,089	222,7	0,2815
363,4	1,029	214,1	0,2807
451,0	0,937	200,8	0,2808
514,9	0,879	192,4	0,2814
561,2	0,839	186,7	0,2817
614,0	0,795	180,3	0,2816

PdAg 35,8 o/o Ag atom.

$C_m^{(1)} = 0,2325$ $\mu_W = 6,75$ $\Theta_1 = -874,4$ $I = 15$ à 210.
$C_m^{(2)} = 0,2471$ $\mu_W = 6,98$ $\Theta_2 = -964,7$ $I = 210$ à 460.
$C_m^{(3)} = 0,312$ $\mu_W = 7,84$ $\Theta_3 = -1\,412$ $I = 460$ à 590.

t °C	$10^6 \chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m (T - \Theta_1)$	$\chi_m (T - \Theta_2)$	$\chi_m (T - \Theta_3)$
14,4	0,779	200,0	0,2324	—	—
89,7	0,709	188,3	0,2329	—	—
230,7	0,589	168,4	—	0,2473	—
283,5	0,554	162,6	—	0,2474	—
335,8	0,521	157,0	—	0,2471	—
379,8	0,494	152,4	—	0,2466	—
405,6	0,481	150,2	—	0,2469	—
456,7	0,455	145,9	—	0,2472	—
196,6	0,616	172,9	0,2324	—	—
519,2	0,430	141,7	—	—	0,3124
585,4	0,406	137,8	—	—	0,3129
540,3	0,419	140,0	—	—	0,3116
15,1	0,777	199,7	0,2323	—	—

PdAg 42,89 o/o Ag atom.

$C_m^{(1)} = 0,234$ $\mu_W = 6,78$ $\Theta_1 = -1\,454$ $I = 20$ à 500.
$C_m^{(2)} = 0,968$ $\mu_W = 13,8$ $\Theta_2 = -8\,466$ $I = 500$ à 880.

t °C	$10^6 \chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m (T - \Theta_1)$	$\chi_m (T - \Theta_2)$
16,5	0,326	135,2	0,2356	—
183,4	0,259	122,6	0,2341	—
282,4	0,224	116,0	0,2330	—
631,5	0,156	103,2	—	0,967
726,8	0,151	102,3	—	0,968
884,0	0,141	100,5	—	0,967
321,4	0,213	113,9	0,2333	—
354,1	0,203	112,1	0,2333	—
259,9	0.236	118,2	0,2349	—
199,0	0,252	121,3	0,2336	—
425,2	0,184	108,5	0,2335	—
546,6	0,161	104,2	—	0,968
787,5	0,147	101,6	—	0,968
836,2	0,144	101,1	—	0,968

Les alliages à 13,9 o/o et 25,8 o/o atomique d'argent suivent la loi de Weiss au-dessus de 260° C avec toute la précision des mesures. Au-dessous de 260° la courbe des inverses tourne sa concavité vers le haut comme pour le palladium pur.

Les alliages à 35,8 o/o et 42,89 o/o atomique d'argent présentent le phénomène des droites coudées. Ce phénomène, signalé pour la première fois en 1911 par MM. Weiss et Foëx a été observé depuis à maintes reprises et a fait l'objet de nombreuses publications. Le coude est particulièrement net pour l'alliage à 42,89 o/o. Les deux droites observées entre 20° et 500°, d'une part, et 500° et 880°, d'autre part, conduisent à des moments très différents : 6,68 et 13,8 magnétons de Weiss.

Les alliages PdCu. — Les quatre alliages préparés ont été recuits pendant 48 heures à 850° sous faible pression d'argon. Les alliages contenant plus de 20 o/o atomique de cuivre ont été scellés dans de petites ampoules cylindriques en quartz.

L'alliage à 8 o/o atomique de cuivre suit la loi de Weiss sur plus de 800°.

Pour l'alliage à 16 o/o atomique de cuivre on obtient tout d'abord une seule droite à température croissante et on observe ensuite un coude vers 510° à température décroissante. Si l'on recommence l'étude de la variation thermique, l'inverse de χ_m se déplace désormais sur les deux droites à pentes différentes.

Les alliages à 24 o/o et 32 o/o atomique de cuivre présentent des coudes prononcés à 590° et 520° respectivement avec les moments 7,80 et 7,29 au-dessous et 8,83 et 9,39 au-dessus de la température du coude (tableau IV).

TABLEAU IV

Pd-Cu.

Cu o/o	C_m	μ_W	$-\Theta_p$	Intervalle de la droite
8,0	0,3406	8,19	518,8	12 à 890°
16,0	0,3363	8,14	753,3	200 à 510°
»	0,3902	8,77	1 000,9	15 à 890°
24,0	0,3092	7,80	964,9	220 à 590°
»	0,3957	8,83	1 475	590 à 850°
32,0	0,2700	7,29	1 1?0	12 à 520°
»	0,4476	9,39	2 672	520 à 820°

Les alliages Pd-Au. — Les cinq alliages PdAu, préparés à partir d'un alliage à 25 o/o en poids d'or, cédé par le laboratoire de Vitry, ont été recuits pendant 12 heures à 600°.

Au tableau V j'ai réuni les C_m et Θ_p, qui caractérisent les lois de Weiss auxquelles obéissent ces alliages au-dessus d'une température voisine de 200°, où disparaissent les écarts déjà observés pour le Pd pur.

TABLEAU V

Pd-Au.

Au o/o	C_m	μ_W	$-\Theta_p$	Intervalle de la droite
1,0	0,3188	7,92	234,2	250 à 570°
4,0	0,3393	8,17	350,1	180 à 590°
9,8	0,3339	8,10	483,7	170 à 500°
12,5	0,3140	7,86	413,3	210 à 490°
15,3	0,3062	7,77	469	260 à 490°

Les alliages Pd-Al *et* Pd-Ga. — Je n'ai pu trouver aucune publication relative au diagramme de solubilité de l'aluminium ou du gallium avec le palladium. J'ai préparé trois alliages à 0,95 o/o. 3,56 o/o et 5,50 o/o atomique d'aluminium et un alliage à 12,7 o/o atomique de gallium. Le degré de pureté du gallium (quelques décigrammes) m'était inconnu.

Les susceptibilités à température ambiante de ces quatre alliages décroissent rapidement avec la concentration en métal ajouté et j'en ai conclu qu'on est en présence de solutions solides et non d'une simple juxtaposition des deux constituants.

Une face convenablement polie et traitée à l'acide nitrique de l'alliage à 5,5 o/o d'aluminium a été examinée au microscope et se présente sous un aspect homogène.

Les résultats des mesures thermomagnétiques sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Pd Al 0,95 o/o Al atom.

$C_m = 0,3234$ $\mu_W = 7,98$ $\Theta_p = 273,4$ $I = 140$ à $440°$.

t	$10^6 \chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m (T - \Theta_p)$
15,4	4,769	567,7	(0,3190)
91,5	4,166	503,2	(0,3211)
161,4	3,736	457,2	0,3237
235,2	3,325	413,3	0,3231
306,5	3,002	378,7	0,3231
373,9	2,746	351,3	0,3234
441,0	2,526	327,8	0,3237
14,9	4,789	569,8	(0,3199)

PdAl 3,56 o/o Al atom.

$C_m = 0{,}3142$ $\mu_W = 7{,}87$ $\Theta_p = -405{,}4$ I = 270 à 500°.

t	$10^6\,\chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m(T - \Theta_p)$
15,0	3,529	436,5	(0,3028)
90,4	3,207	401,8	(0,3090)
174,6	2,859	364,3	(0,3108)
235,4	2,654	342,3	(0,3129)
306,4	2,438	319,0	0,3142
376,4	2,240	297,7	0,3141
447,5	2,067	279,1	0,3143
503,5	1,944	265,8	0,3142
14,7	3,545	438,2	(0,3038)

PdAl 5,50 o/o Al atom.

$C_m = 0{,}3110$ $\mu_W = 7{,}83$ $\Theta_p = -483{,}9$ I = 170 à 520°.

t	$10^6\,\chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m(T - \Theta_p)$
14,6	3,120	393,3	(0,3035)
88,6	2,835	362,5	(0,3066)
210,3	2,455	321,3	0,3108
359,8	2,050	278,4	0,3109
409,6	1,955	267,2	0,3117
440,2	1,886	259,7	0,3109
482,4	1,801	250,5	0,3105
517,2	1,743	244,2	0,3112
87,3	2,885	367,9	0,3107

PdGa 12,7 o/o Ga atom.

$C_m = 0{,}2980$ $\mu_W = 7{,}66$ $\Theta_p = -834$.

t	$10^6\,\chi_0$ alliage	χ_m Pd	$\chi_m(T - \Theta_p)$
15,0	1,640	250,5	0,2811
98,9	1,550	240,0	0,2895
501,8	1,081	185,2	0,2980
451,4	1,140	192,1	0,2994
397,3	1,193	198,3	0,2983
339,5	1,259	206,0	0,2980
276,8	1,338	215,3	0,2980
195,8	1,436	226,7	0,2954
88,4	1,566	241,9	0,2892
15,1	1,660	252,9	0,2838

Les alliages Pd-Sn. — Le diagramme de solubilité des Pd-Sn n'est pas connu, mais le comportement magnétique des alliages à 1,0 o/o, 4,0 o/o et 5,0 o/o atomique d'étain, dont la susceptibilité à température ambiante décroît rapidement en fonction de la concentration en étain, indique la présence de solutions solides.

L'examen au microscope d'une surface polie et traitée à l'acide nitrique montre l'homogénéité de l'alliage à 5 o/o atomique d'étain.

Un recuit de 24 heures à 550° a précédé les mesures thermomagnétiques. Les constantes de Curie restent pratiquement constantes et les points de Curie paramagnétiques décroissent rapidement (tableau VII).

TABLEAU VII

PdSn.

Sn o/o	C_m	μ_W	$-\theta_p$	Intervalle de la droite
1,0	0,3410	8,19	285,6	130 à 460
4,0	0,3302	8,06	484,6	250 à 500
5,0	0,330?	8,07	629,6	250 à 480

Les alliages Pd-Pb. — Le diagramme Pd-Pb établi par Ruer (16) indique une suite de solutions solides jusqu'à 14 o/o atomique de plomb.

Les alliages à 7,34 o/o et 12,68 o/o atomique de plomb ont été fondus au four H. F. directement dans les petites ampoules en quartz servant aux mesures thermomagnétiques et préalablement scellées à l'arc électrique dans une atmosphère d'azote.

L'alliage à 7,34 o/o atomique de Pb suit la loi de Weiss entre 230° et 610° C. Pour l'alliage à 12,68 o/o atomique de Pb, on observe un coude très prononcé à 345° C. Le moment passe brusquement de 7,01 à 9,50 magnétons de Weiss (fig. 9).

Les alliages Pd-Sb. — Comme dans le cas des alliages Pd-Pb, j'ai fondu les alliages à 5,04 o/o et 8,64 o/o atomique d'antimoine directement dans les ampoules de quartz scellées servant aux mesures thermomagnétiques. Je leur ai fait subir un recuit de 48 heures à 700°.

L'étude thermique du système Pd-Sb par Grigorjew (18) donne 13 o/o atomique comme limite des solutions solides de l'antimoine dans le palladium.

L'alliage à 5,04 o/o suit la loi de Weiss avec toute la précision des mesures entre 150° et 610° C, tandis que l'alliage à 8,64 o/o présente

un coude à 424° avec les moments 8,10 et 9,02 magnétons de Weiss.

Les alliages Pd^3Ag^2 *et* Pd^3Cu^2. — Les propriétés magnétiques des alliages à 40 o/o atomique d'argent ou de cuivre ont un caractère particulier.

Pour l'alliage Pd^3Ag^2, situé entre les alliages à 35,8 o/o et 42,9 o/o atomique d'argent, on s'attendait à un point de Curie de — 1 200° et à un moment de 6,92 μ_W.

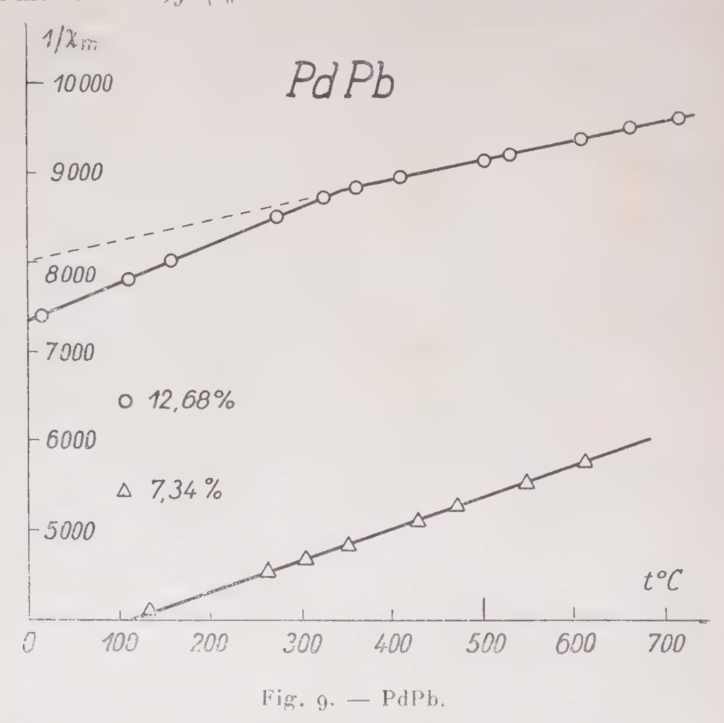


Fig. 9. — PdPb.

La loi de Weiss est suivie entre 230° et 430° C avec les valeurs :

$$\Theta_p = -18,7 \qquad \text{et} \qquad \mu_W = 4,39.$$

Au-dessus de 400° centigrades, la représentation en $\frac{1}{\chi}$,T conduit à une courbe tournant sa concavité vers l'axe des températures (fig. 10). Avant les mesures l'alliage avait subi un recuit de 36 heures à 700° C.

Un recuit de 48 heures à 850° C a précédé mes mesures thermomagnétiques sur deux échantillons à 40 o/o atomique de cuivre.

Pour le premier échantillon on observe (fig. 11) à températures croissantes le phénomène des droites coudées avec les valeurs :

$$\Theta_p = -1\,037° \qquad \text{et} \qquad \mu_W = 6,15$$

Fig. 10. — Pd^3Ag^2.

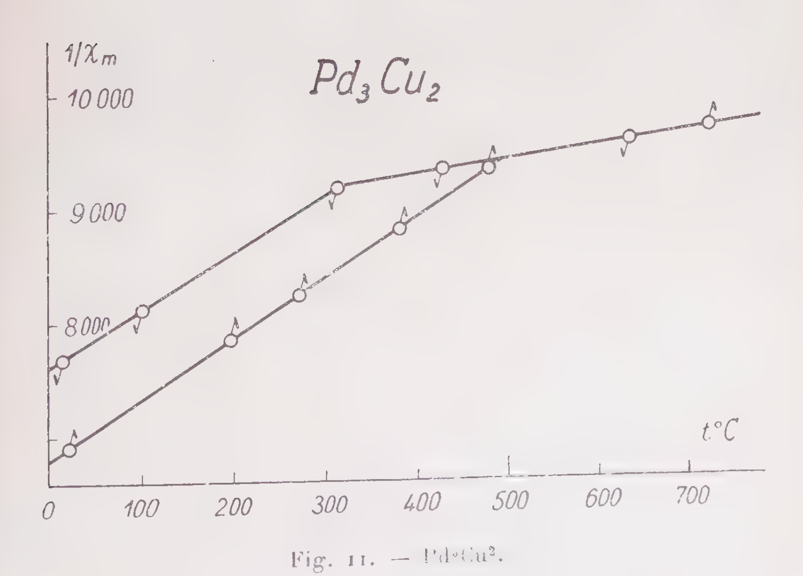


Fig. 11. — Pd^3Cu^2.

au-dessous du coude et les valeurs :

$$\Theta_p = -6\,797^0 \qquad \text{et} \qquad \mu_W = 12,57$$

entre 500° et 720° C. A températures décroissantes, la température du coude se déplace vers 320° et la nouvelle droite de Weiss est caractérisée par les valeurs :

$$\Theta_p = -1\,183 \qquad \text{et} \qquad \mu_W = 6,15.$$

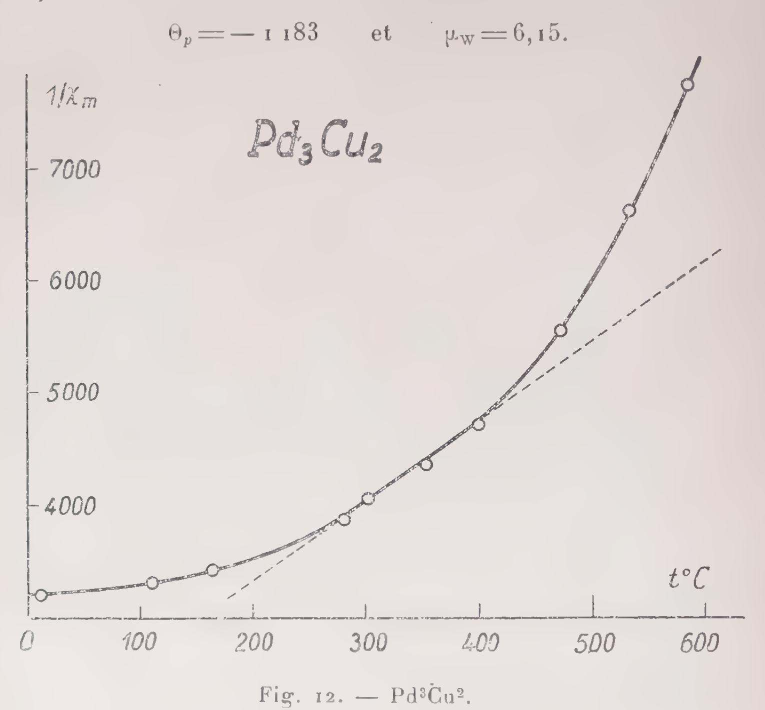


Fig. 12. — Pd^3Cu^2.

Pour le deuxième échantillon, la représentation en $\frac{1}{\chi}$, T donne une courbe très fortement convexe vers l'axe des températures (fig. 12). En reliant arbitrairement les quatre points expérimentaux situés entre 250° et 400° C par une droite, on obtient :

$$\Theta_p = +2 \qquad \text{et} \qquad \mu_W = 5,3.$$

Grube et Winkler (19) ont constaté que la structure cubique à faces centrées de l'alliage Pd^3Mn^2 se transforme à 1 175° C en une structure tétragonale à faces centrées avec une distribution statistique des atomes.

Au-dessous de 530° C on observe une distribution ordonnée des

atomes dans le réseau. Cette phase à surstructure est ferromagnétique au-dessous de 350° C et paramagnétique au-dessus.

Le comportement particulier des alliages Pd^3Ag^2 et Pd^3Cu^2 pourrait être attribué d'une façon analogue à une surstructure.

CHAPITRE IV

CARACTÈRES COMMUNS AUX ALLIAGES A BASE DE PALLADIUM

Nous avons vu que tous les alliages étudiés suivent dans des intervalles de plusieurs centaines de degrés la loi de Curie-Weiss $\chi = C/(T - \Theta_p)$ avec toute la précision des mesures. Pour les alliages présentant, dans la représentation en $\frac{1}{\chi}$, T, le phénomène des droites coudées, nous ne prendrons en considération que les valeurs de C et Θ_p relatives à la droite obtenue au-dessous de la température du coude.

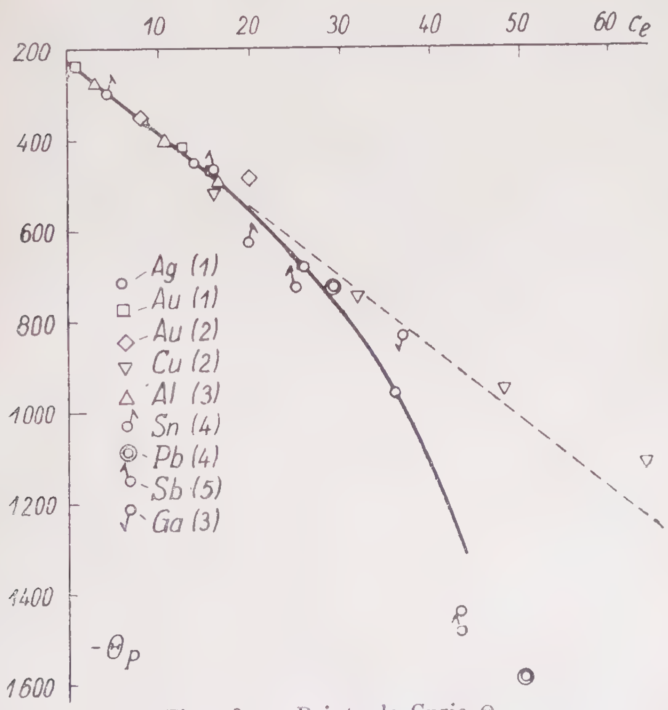


Fig. 13. — Points de Curie Θ_p en fonction de la concentration électronique.

Les points de Curie Θ_p. — Dans la figure 13 nous avons porté Θ_p en fonction de la concentration électronique obtenue en multipliant la concentration atomique de l'élément ajouté par sa valence telle qu'elle est donnée par le tableau suivant :

Elément . . .	Cu	Ag	Au	Al	Ga	Sn	Pb	Sb
Valence. . . .	2	1	1 ou 2	3	3	4	4	5

Pour les métaux Ag, Al, Ga, Sn, Pb et Sb les valences attribuées sont les valences habituelles. Pour le cuivre, si l'on admet la valence 1, les points se placent sur une droite dont la pente est double de celle de la courbe commune. On les ramène sur cette courbe en admettant une valence égale à deux. Il en est de même pour les alliages à 4 o/o et 9,8 o/o atomique d'or.

On obtient ainsi, indépendamment de la nature du métal ajouté, pour les concentrations électroniques inférieures à 20 o/o, une droite unique :

$$\Theta_p = -227 - 1\,600\ C_e.$$

Les points de Curie paramagnétiques des alliages à base de palladium sont donc uniquement fonction de la concentration électronique et non du nombre des voisins porteurs de moments et de leur distance réciproque.

Les constantes de Curie. — Puisque nous avons obtenu une courbe unique en portant les points de Curie Θ_p en fonction de la concentration électronique C_e, nous porterons de même les constantes de Curie C_m en fonction de C_e (fig. 14).

A première vue, les résultats semblent moins nets et les points assez dispersés. On peut dire qu'en première approximation la constante de Curie ne change pas pour les divers alliages, quel que soit le métal ajouté et quelle que soit la concentration électronique tant qu'elle ne dépasse pas 20 o/o. Les écarts relatifs avec la valeur C_m pour le palladium pur peuvent cependant atteindre 4 o/o, alors que dans cet intervalle de concentration, l'erreur relative maxima sur C_m est d'environ 1 o/o.

Une analyse plus serrée des résultats expérimentaux conduit aux observations suivantes.

Pour les alliages avec l'argent, l'or, l'aluminium et le plomb, cristallisant dans le réseau cubique à faces centrées comme le palladium pur et dont les points de Curie permettent de conclure à une valence habituelle, les constantes de Curie se placent assez bien sur une courbe légèrement concave vers l'axe des concentrations électroniques.

Si le cuivre et l'or possèdent dans l'alliage la valence 2, ils sont pourvus d'un moment magnétique. Remarquons que cette hypothèse permet de comprendre pourquoi les moments observés 8,19 et 8,14,

d'une part, et 8,17 et 8,10, d'autre part, sont légèrement plus grands que celui du palladium (8,03).

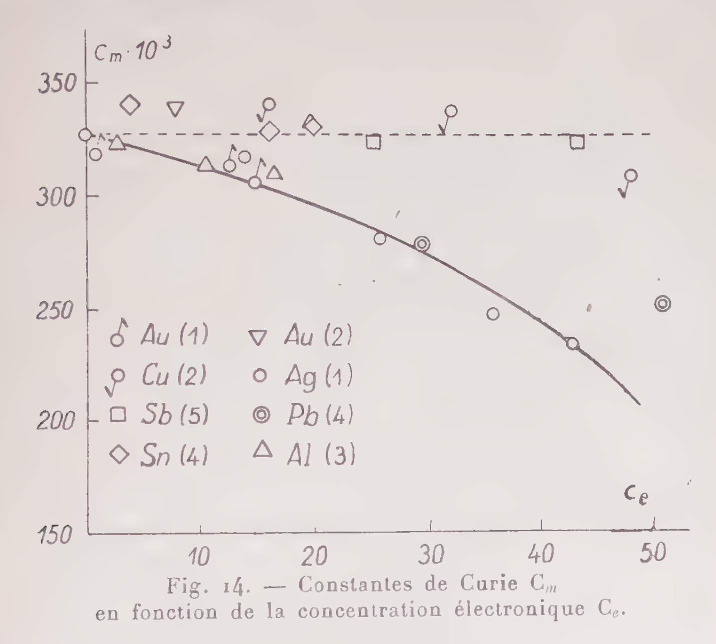


Fig. 14. — Constantes de Curie C_m en fonction de la concentration électronique C_e.

Pour les alliages avec l'étain et l'antimoine, cristallisant dans un système différent, la contante de Curie reste inchangée à la précision des mesures, sauf pour l'alliage à 4 o/o d'étain, qui conduit à un moment de 8,19 μ_W.

CHAPITRE V

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

L'état actuel de la théorie ne permet pas de prévoir *a priori* le comportement de métaux à paramagnétisme variable tels que le nickel et le palladium. Les difficultés d'un calcul purement théorique sont trop grandes pour être surmontées. Le procédé le plus couramment employé est d'analyser les résultats expérimentaux à la lumière du schéma théorique adopté et d'en tirer des conclusions sur l'état électronique et les forces interatomiques dans le métal considéré.

La question a été abordée par divers auteurs en utilisant l'un des deux points de vue suivants.

On peut admettre l'existence dans le métal d'atomes ionisés porteurs de moment et introduire les interactions sous forme d'un champ moléculaire. La charge de ces ions est égale au nombre d'électrons cédés par atome au gaz d'électrons dégénéré. En traitant ces ions métalliques comme les ions dans les sels, la constante de Curie expérimentale donne en première approximation le nombre d'électrons de la couche incomplète. Le point de Curie Θ nous renseigne sur l'intensité et le signe du champ moléculaire.

Un deuxième point de vue très usité est de considérer uniquement dans le métal le collectif d'électrons, les électrons *d* possédant un spectre d'énergie étalé suivant une bande parabolique.

Wohlfarth (20) a discuté récemment le cas du Pd, pour lequel il constate une similitude remarquable avec le nickel dans la structure de la bande électronique (fig. 15).

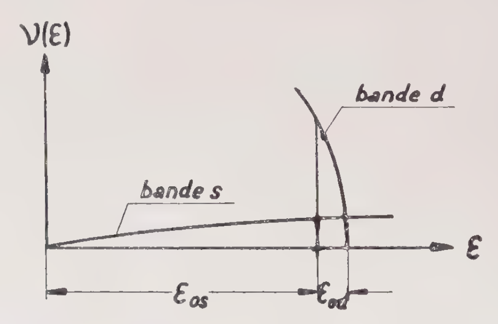


Fig. 15. — Structure de bande au zéro absolu.

ε : énergie des électrons.
$\nu(\varepsilon)$: densité des états d'énergie.
ε_{0s} : largeur de la bande *s* occupée.
ε_{0d} : largeur de la bande *d* inoccupée.

Les valeurs des paramètres q, Θ_F et Θ', caractérisant la structure électronique et l'interaction d'échange sont déduites des données expérimentales.

q : nombre de trous par atome dans la bande d.

Θ_F : température caractéristique de Fermi-Dirac, qui est telle que la distribution électronique et les propriétés associées sont des fonctions uniques de T/Θ_F. On a $\Theta_F = \frac{\varepsilon_{0d}}{k}$.

Θ' : donne une mesure de l'énergie d'interaction d'échange. $\frac{1}{2} k\Theta'$ est la différence énergétique par trou entre l'état complètement aimanté et l'état non magnétique.

D'après Stoner (21), la variation thermique théorique de la susceptibilité s'écrit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{AR}{\mu_B^2} \frac{\theta_F}{q} \left\{ f\left(\frac{T}{\theta_F}\right) - \frac{\theta'}{\theta_F} \right\}$$

(A : masse atomique ; R : constante des gaz ; μ_B : magnéton de Bohr).

Entre 20° et 700° K la courbe expérimentale ne suit pas une seule courbe théorique caractérisée par des valeurs uniques des paramètres ajustés et il faut admettre une variation de ces paramètres avec la température. Pour $q = 0,6$, Θ_F varie entre 1,5 et 2,0.10³ °K et Θ' est compris entre 1,0 et 1,3.10³ °K.

Remarquons que dans son stade actuel la théorie est encore loin d'être utilisable pour des calculs quantitatifs. Retenons toutefois que la valeur de Θ' indique une interaction d'échange positive. D'après Wohlfarth, un point de Curie fortement négatif dans la loi de Weiss ne doit pas être interprété par une grande interaction d'échange négative.

Dans la suite nous discuterons nos résultats expérimentaux en admettant dans le palladium et ses alliages la présence d'ions métalliques porteurs de moment.

Le porteur élémentaire du palladium. — Plaçons-nous dans l'hypothèse où le palladium pur est constitué par un mélange en équilibre d'ions et d'atomes non ionisés à l'état d^{10} baignant dans une atmosphère d'électrons 5*s*. Nous considérons donc les ions comme séparés des électrons libres.

Nous avons vu que 65 atomes d'hydrogène suffisent pour annuler le paramagnétisme de 100 atomes de Pd. En admettant que chaque atome d'hydrogène introduit bouche un trou de la couche 4*d* d'un atome ionisé, on peut supposer la présence de 65 porteurs de moment à l'état d^9, ou 32,5 porteurs à l'état d^8 ou encore 21,7 porteurs à l'état d^7.

Dans le cas où seul le spin intervient la constante de Curie moléculaire se calcule à partir de la relation :

$$C_m = a \frac{\mu_B^2}{3R} 4S(S+1).$$

a : nombre de porteurs.

μ_B : magnéton de Bohr = 5 585 gauss.cm³.

R : constante des gaz parfaits = 8,313.10⁷ erg/°.

Dans le tableau suivant la constante de Curie est calculée pour les trois cas envisagés.

Etat	S	a	C_m
d^9	1/2	0,65	0,244
d^8	1	0,325	0,325
d^7	3/2	0,217	0,407

En comparant la valeur expérimentale de la constante de Curie $C_m = 0,327$ aux valeurs calculées, on est amené à conclure qu'à l'état pur le palladium est, en gros, un mélange de 32,5 ions à l'état d^8 et de 67,5 atomes à l'état d^{10}.

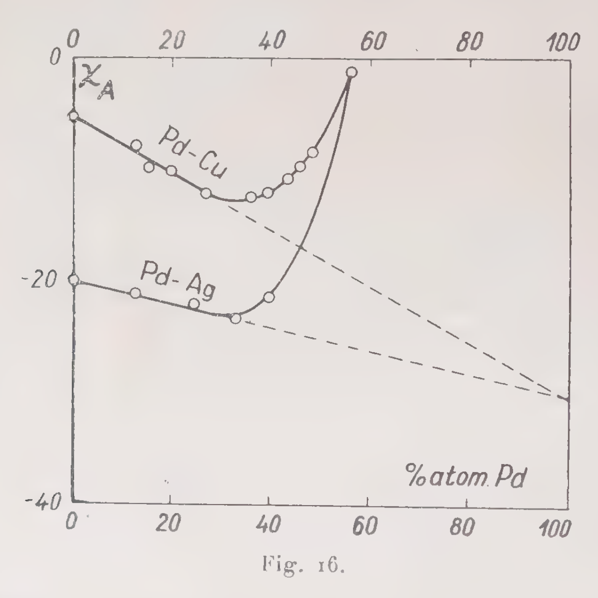


Fig. 16.

Rappelons que le palladium en solution diluée dans l'argent et dans le cuivre (15) est diamagnétique, probablement à l'état d^{10}, et qu'on observe même un renforcement du diamagnétisme jusqu'à 30 à 35 o/o atomique de palladium (fig. 16). Une extrapolation linéaire donne environ $\chi_A = -30.10^{-6}$ pour la susceptibilité atomique de l'état d^{10}. En admettant une valeur analogue pour le diamagnétisme sous-jacent des ions à l'état d^8, on voit qu'on ne peut expliquer entièrement la valeur importante de la correction de Kopp ($\chi_D = -58.10^{-6}$).

Variation observée et calculée de la constante de Curie dans les alliages Pd-Ag. — Pour calculer la variation de la constante de Curie

du palladium dans ses alliages avec l'argent, il suffirait de connaître le nombre de porteurs élémentaires pour les différentes concentrations en argent.

De même que le Pd pur, les alliages Pd-Ag absorbent des quantités notables d'hydrogène. Krüger et Sacklowski (17) ont constaté une bonne variation linéaire du pouvoir d'absorption, qui ne disparaît entièrement que pour l'alliage à 72,5 o/o atomique d'argent.

J'admettrai que seuls les alliages contenant des atomes de Pd à l'état d^8 peuvent absorber de l'hydrogène. Cette hypothèse conduit, en prenant pour valeur initiale 32,5 atomes à l'état d^8 sur 100 atomes présents, à une disparition d'environ 4,5 porteurs de moment pour 10 atomes d'argent introduits.

En d'autres termes, nous admettrons que le nombre N_d des trous de la couche $4d$ diminue linéairement en fonction de la concentration en argent, pour s'annuler à 72,5 o/o atomique d'argent. Cette hypothèse conduit à un léger accroissement du nombre N_s des électrons à l'état $5s$ en fonction de la concentration en argent (fig. 19), car seuls les 9/10 des électrons introduits bouchent les trous des ions à l'état d^8.

La connaissance du nombre de porteurs à l'état d^8 en fonction de la composition de l'alliage permet de calculer la variation de la constante de Curie rapportée à tous les atomes de palladium présents ($C_m = 0,327$ pour le Pd pur).

Ag	Pd (d^8)	Pd (d^{10})	N_d	N_s	C_m
0	32,5	67,5	0,65	0,65	0,327 (observé)
10	28,0	62,0	0,56	0,66	0,313
20	23,5	56,5	0,47	0,67	0,296
30	19,0	51,0	0,38	0,68	0,273
40	14,5	45,5	0,29	0,69	0,243
50	10	40,0	0,20	0,70	0,201

Les constantes de Curie mesurées se placent bien (fig. 17) sur la courbe des constantes de Curie calculées dans le tableau ci-dessus.

Remarquons que l'accord est encore satisfaisant en portant en fonction de la concentration électronique les constantes de Curie des alliages du palladium avec les métaux Au, Al et Pb, cristallisant dans le réseau cubique à faces centrées et dont le point de Curie permet de conclure à une valence habituelle.

Pour les alliages avec l'étain et l'antimoine cristallisant dans un

système cristallin différent, la constante de Curie reste pratiquement constante. Dans le modèle adopté, ceci revient à dire que la propor-

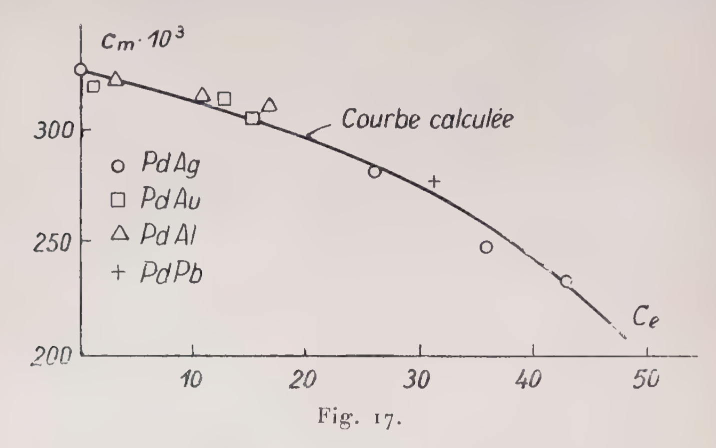


Fig. 17.

tion des ions à l'état d^8 par rapport à tous les atomes de Pd présents dans l'alliage reste inchangée.

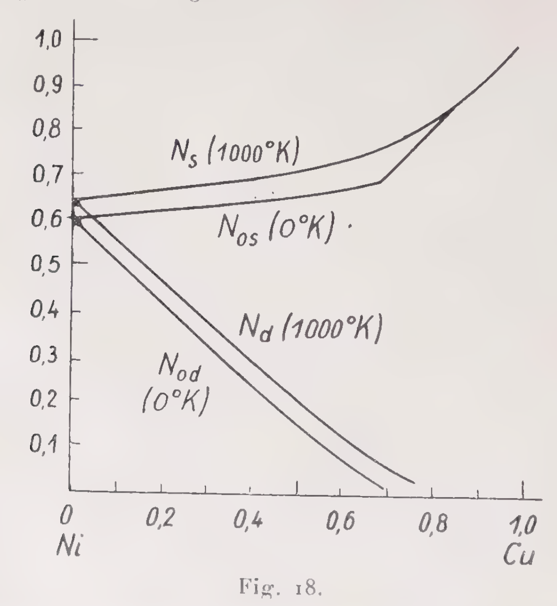


Fig. 18.

Dans la figure 18 j'ai représenté la variation du nombre de trous dans la couche $3d$, trouvée par Wohlfarth (22) pour le cas des Ni-Cu.

Au zéro absolu N_{0d} peut être calculé en fonction de la concentration c en cuivre au moyen de la relation :

$$(N_{0d})^{\frac{2}{3}} + r_0(c + N_{0d})^{\frac{2}{3}} = (0,6)^{\frac{2}{3}}(1 + r_0)$$

avec $r_0 = \frac{\varepsilon_{0s}}{\varepsilon_{sd}} = 10$.

L'hypothèse d'un équilibre entre ions dans le cas des PdAg et la théorie des bandes dans le cas des Ni-Cu conduit donc à des résultats semblables en ce qui concerne la variation du nombre des trous dans la couche d en fonction de la concentration c du métal ajouté.

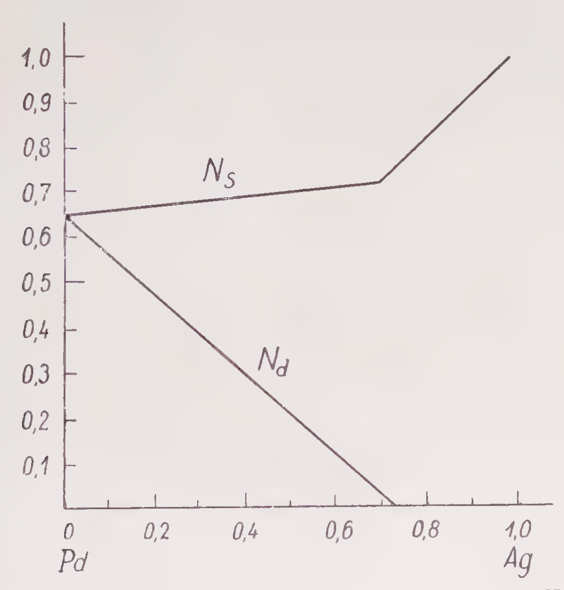


Fig. 19. — Nd pour T compris entre 500 et 800° K.

Constantes de Curie des alliages contenant du cuivre ou de l'or a l'état bivalent. — Soit c la concentration atomique du métal à valence inhabituelle. L'alliage contient des ions palladium à l'état d^8 correspondant à une concentration électronique $2c$ et c ions à l'état d^9 qui contribueront à la constante de Curie. Dans le tableau suivant j'ai mis en regard les constantes de Curie observées et calculées pour quatre alliages différents. L'accord est satisfaisant et permet de se rendre compte de l'efficacité du modèle adopté.

	C_m observée	C_m ions d^8	C_m ions d^9	C_m calculée
Au 4 o/o . .	0,339	0,316	0,015	0,331
— 9,8 » . .	0,334	0,297	0,037	0,334
Cu 8 o/o . .	0,341	0,304	0,030	0,334
— 16 » . .	0,336	0,268	0,060	0,328

Les points de Curie dans l'hypothèse d'un équilibre entre ions et atomes diamagnétiques. — Soit n' la concentration des ions à l'état d^8 dans un alliage PdAg. Le nombre n des atomes Pd et Ag à l'état d^{10} par atome de palladium à l'état d^8 est donné par la relation :

$$n = \frac{1 - n'}{n'} .$$

En portant les points de Curie paramagnétiques en fonction de n on obtient une assez bonne droite (fig. 20) ayant pour équation :

$$\Theta = (1 - n)240.$$

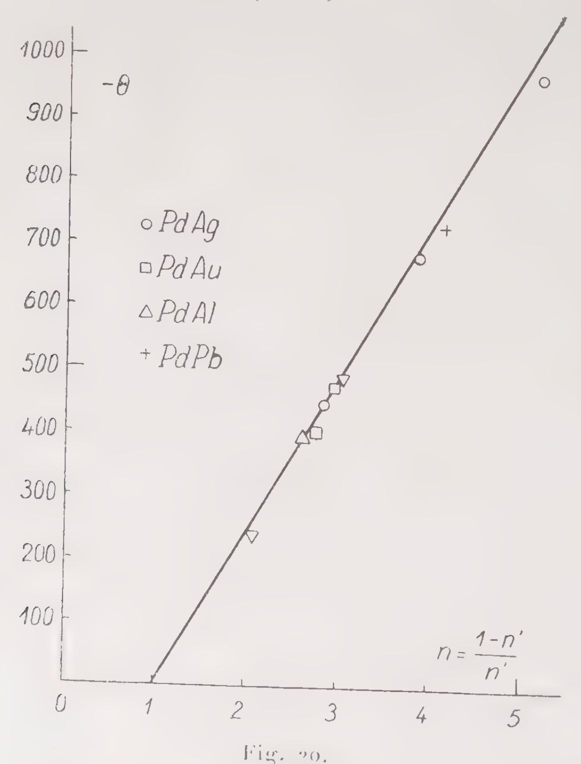


Fig. 20.

Θ devient nul s'il n'y a qu'un voisin à couche d^{10} par ion à l'état d^8. Pour les alliages du palladium avec l'or, l'aluminium et le plomb cette loi linéaire est encore vérifiée. Il suffit de calculer n' à partir de la concentration électronique du métal dissous. Dans les alliages avec l'aluminium par exemple, on obtient une même valeur de n' et par suite de n, avec une concentration atomique trois fois moindre qu'avec l'argent.

Dans les deux cas, l'ion palladium est entouré du même nombre d'atomes neutres, mais avec une contribution différente des atomes du métal dissous.

Si les points de Curie négatifs des alliages cubiques à faces centrées proviennent d'un champ moléculaire de Weiss négatif, il est tentant d'attribuer ce champ à la presence des atomes à couche complète environnant les ions porteurs de moment.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Foëx et R. Forrer. — *J. de Phys.*, 1926, **7**, 180.
(2) P. Collet et G. Foëx. — *J. de Phys.*, 1931, **7**, 297.
(3) Endo. — *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 1927, **16**, 201.
(4) A. Lallemand. — *Ann. de Phys.*, 1935, **3**, 101.
(5) G. Chaudron, J. Benard et A. Michel. — *C. R.*, 1944, **218**, 913.
(6) G. Rosenhall. — *Ann. der Physik*, 1933, **18**, 150.
(7) H. F. Briggs. — *Phil. Mag.*, 1916, **32**, 139.
(8) B. Svensson. — *Ann. der Physik*, 1933, **18**, 299.
(9) G. Chaudron, A. Portevin et L. Moreau — *C. R.*, 1938, **207**, 235.
(10) A. Michel et M. Galissot. — *C. R.*, 1939, **208**, 434.
(11) Mme et M. A. Michel. — *C. R.*, 1945, **221**, 551.
(12) L. Moreau, G. Chaudron et A. Portevin. — *C. R.*, 1935, **201**, 212.
(13) J. Benard et J. Talbot. — *C. R.*, 1946, **222**, 493.
(14) E. Vogt. — *Ann. der Physik*, 1932, **14**, 1.
(15) B. Svensson. — *Ann. der Physik*, 1932, **14**, 699.
(16) R. Ruer. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1907, **52**, 345.
(17) F. Krüger et A. Sacklowski. — *Ann. Physik*, 1925, **78**, 72.
(18) A. T. Grigorjew. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, **209**, 308.
(19) G. Grube et Cl. Winkler. — *Z. Elektrochemie*, 1936, **42**, 806 et 515.
(20) E. P. Wohlfarth. — *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1949, **5**, 89.
(21) F. C. Stoner. — *Proc. Roy. Soc.*, A., 1938, **165**, 372.
(22) E. P. Wohlfarth. — *Proc. Roy. Soc.*, A., 1949, **195**, 434.

Travail effectué à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg (Directeur : M. G. Foëx) sous les auspices du Centre national de la Recherche scientifique.

SUR LA MESURE DE L'EFFET VOLTA

Par René BOURION (1)

SOMMAIRE. — Au cours de tentatives faites pour mesurer la différence de potentiel de contact entre le cuivre et l'oxyde cuivreux par une méthode apparemment éprouvée, celle dite de la diode, des difficultés insoupçonnées se sont révélées. Le travail présenté décrit une nouvelle étude approfondie de cette méthode de mesure, qui a abouti à préciser les conditions de son application et à mettre en lumière certains facteurs intrinsèques contribuant à limiter son efficacité. Les expériences ont concerné principalement le couple tungstène-cuivre.

Les éléments pratiques de la technique mise en œuvre pour la production des vides très poussés nécessaires à l'obtention de résultats cohérents sont donnés. Cette technique a abouti, dans les cas les plus favorables, à l'obtention, dans des tubes scellés contenant de nombreuses pièces métalliques et où des évaporations étaient pratiquées, de pressions certainement très inférieures à 10^{-9} mm. Hg. Le type spécial de jauge construit pour mesurer ces très basses pressions est décrit en détail et son fonctionnement étudié théoriquement.

La méthode fait appel à des électrons libres et il est indispensable, non seulement de soustraire les électrodes aux actions électrostatiques de l'extérieur, mais encore d'empêcher les électrons de quitter leur voisinage. Du point de vue pratique, le problème s'est révélé ardu, d'autant plus que le dispositif doit également permettre la déposition du cuivre par condensation de jets atomiques sur le filament collecteur exclusivement. Après plusieurs étapes intermédiaires, un appareil comportant un système de deux écrans concentriques indépendants et satisfaisant rigoureusement à toutes ces exigences a été mis au point. A l'écran est appliqué un potentiel variable ; l'existence de ce paramètre de réglage supplémentaire est mise à profit pour éliminer l'influence des variations possibles du travail de sortie de l'écran.

Les conditions nécessaires au fonctionnement théoriquement parfait du dispositif se trouvant alors remplies, diverses anomalies se sont manifestées, consistant dans des déformations de courbes caractéristiques et une apparente dispersion des valeurs numériques obtenues pour la différence de potentiel de contact cuivre-tungstène. Un phénomène nouveau a également été observé : le chauffage à une température modérée (700° ou 800° C)

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 6 février 1951 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

d'un fil de tungstène couvert d'une couche de cuivre provoque un abaissement de 0,15 eV du travail de sortie électronique de sa surface. Toutes ces observations peuvent être interprétées de manière cohérente; ces effets sont dus, d'une part à la structure mosaïque de la surface de tungstène, d'autre part à la difficulté de réaliser un dépôt de cuivre uniforme. L'effet observé lors du chauffage, imputable à la migration du cuivre, indique que celui-ci se rassemble sur les régions de la surface dont le travail de sortie est le plus élevé, ce qui laisse supposer que c'est sur ces régions que l'énergie d'activation pour la migration des atomes de cuivre est la plus élevée. Il est vraisemblable aussi que l'orientation du fil autour de son axe influe sur le phénomène.

Le résultat obtenu dans une mesure de travail de sortie électronique est très variable selon la texture de l'échantillon et la méthode employée. La comparaison des résultats mentionnés plus haut avec ceux récemment obtenus sur le cuivre par deux autres chercheurs illustre bien cette notion; les écarts constatés concordent de manière satisfaisante avec ceux que l'on peut prévoir et évaluer à partir des données accessibles.

I. — INTRODUCTION

Ce travail fut entrepris dans le dessein initial de mettre au point une méthode pour la détermination de la différence de potentiel de contact entre un métal et son oxyde semi-conducteur, particulièrement entre le cuivre et l'oxyde cuivreux; ce cas précis présente en effet un certain intérêt à cause de son application aux redresseurs, et aussi en relation avec les phénomènes d'oxydation.

Pour la mesure envisagée, une méthode de substitution (ici transformation du cuivre en oxyde) était utilisable. L'examen des publications antérieures semblait d'autre part indiquer que le procédé susceptible de conduire au résultat avec la plus grande économie de moyens était celui utilisant une diode, sous la forme décrite par Reimann (21) et par Bosworth (6). Dans ce dispositif, on donne aux substances étudiées la forme de couches déposées sur un fil de tungstène; elles peuvent ainsi éventuellement être portées à toute température désirée; un chauffage violent les vaporise et laisse une surface de tungstène vierge, pouvant servir de surface de référence, et sur laquelle une couche peut être déposée à nouveau pour une autre expérience.

Il nous parut donc avantageux tout d'abord de diriger nos efforts vers le développement d'un procédé de ce type, adapté aux mesures que nous avions alors en vue; puis les difficultés bientôt rencontrées orientèrent notre travail vers l'étude systématique et approfondie des anomalies observées et l'examen des causes d'erreur ou d'indétermination présentes, ainsi que des moyens propres à les éliminer.

Nos conclusions s'appliquent principalement aux mesures faisant intervenir des électrons libres, mais certaines d'entre elles sont également valables dans le cas de mesures effectuées par la méthode de Kelvin.

Les expressions *différence de potentiel de contact* et *travail de sortie electronique d'une surface*, revenant sans cesse au cours de ce mémoire, seront souvent remplacées par les abréviations respectives « DPC » et « TS ».

2. — ÉTUDES PRÉLIMINAIRES SUR DES APPAREILS A FILAMENTS NUS

L'étude des diverses méthodes permettant de mesurer les DPC et l'examen des résultats qu'elles ont fournis jusqu'à présent entre les mains d'autres expérimentateurs font l'objet d'un article séparé (7). Nous nous contenterons de rappeler ici que la différence de potentiel de contact V_{AB} de deux conducteurs A et B est égale à la différence de leurs travaux de sortie électronique φ_A et φ_B :

$$V_{AB} = \varphi_A - \varphi_B.$$

Cette différence peut être, en principe, mesurée aisément au moyen d'une diode : un collecteur auquel on applique un potentiel variable V recueille en présence d'une source d'électrons un courant i représenté par une courbe caractéristique $i = f(V)$; si on compare les courbes obtenues avec deux collecteurs formés respectivement des corps A et B, mais par ailleurs identiques, la seconde doit se déduire de la première par une translation parallèle à l'axe des potentiels et dont la valeur est V_{BA}.

21. Tubes à pompage continu ; circuit électrique. — Pour étudier la technique des mesures avant d'opérer sur le cuivre, nous construisîmes quelques tubes contenant simplement deux filaments de tungstène à angle droit (émetteur et collecteur d'électrons), avec lesquels nous répétâmes la mesure de Reimann (21) sur la DPC entre une surface de tungstène propre et une surface de tungstène couverte d'une couche d'oxygène adsorbé (surface W-O).

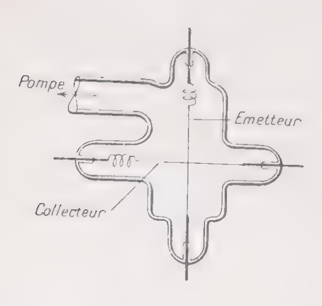


Fig. 1.

L'un de ces tubes est représenté sur la figure 1. Les filaments ont 0,1 mm. de diamètre et 5 cm. de longueur, et leur

plus courte distance est d'environ 1 mm. Il était nécessaire de prendre des précautions particulières lors du scellement des passages en tungstène, afin d'éviter des contraintes latérales qui se traduiraient par des déplacements des filaments pendant leur traitement thermique. Tous nos tubes ont été construits en verre « C 9 » de la British Thomson-Houston Co. qui permet de réaliser d'excellents scellements sur des tiges de tungstène de toutes dimensions.

Ces tubes étaient scellés à l'extrémité d'un système de pompage en verre comprenant successivement une pompe primaire, un robinet, un tube à desséchant, un robinet, une réserve de vide, une pompe à condensation de mercure à un étage, deux vannes à mercure, deux pièges à air liquide. La canalisation de vide secondaire était construite en tube d'au moins 2 cm. de diamètre intérieur. Le verre utilisé pour la construction des bancs de pompage était le « Hysil », sorte de verre très analogue au Pyrex.

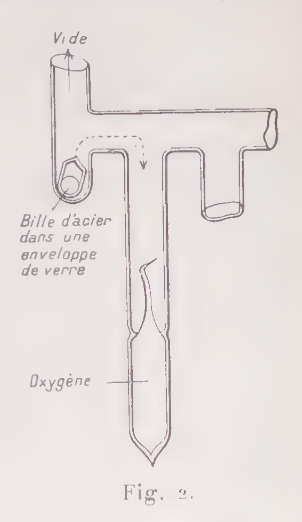


Fig. 2.

Entre les deux vannes étaient connectés une jauge de McLeod étalonnée à rapport de compression élevé et un dispositif permettant d'admettre des gaz à l'intérieur de l'appareil. Dans le cas de l'oxygène, la manière la plus satisfaisante de l'introduire était de sceller au système des ampoules fermées (figure 2) contenant le gaz sous une pression relativement élevée (70 mm. de mercure dans notre cas) et munies d'une pointe fine pouvant être brisée à l'aide d'une bille d'acier actionnée de l'extérieur à l'aide d'aimants. Les tubes étaient emplis, sur un système spécial, d'oxygène préparé par décomposition thermique de permanganate de potassium pur pour analyse et ayant séjourné au contact d'une paroi refroidie par de l'oxygène liquide.

Pour l'ouverture et la fermeture des vannes et l'emploi de la jauge, le mercure était actionné en faisant varier la pression de l'air au-dessus de sa surface dans le réservoir correspondant, à l'aide d'une canalisation auxiliaire de vide primaire et d'un jeu approprié de robinets.

Le système était monté dans un bâti en fer supportant aussi deux étuves mobiles sur des rails et permettant de chauffer, vers 400° C, l'une le tube expérimental, l'autre les vannes et les pièges.

Pour l'évacuation, il était procédé ainsi : les deux pompes étant en marche, les filaments étaient dégazés pendant 20 minutes à 2 700° K ; les étuves étaient ensuite mises en place ; au bout de quelques heures,

au cours desquelles l'ampoule de la jauge avait été chauffée une ou deux fois par une flamme, l'étuve entourant les pièges était retirée et ceux-ci refroidis par de l'air liquide. Le tout était alors abandonné pendant une nuit, et la deuxième étuve retirée le matin suivant. Aucun appareil de mesure de vide plus sensible que la jauge de McLeod n'était alors utilisé ; celle-ci n'indiquait après ce traitement aucune pression appréciable, le mercure tendant à adhérer au sommet du capillaire.

Finalement, les filaments étaient vieillis par un chauffage de 10 heures à 2 600° K, et l'appareil était prêt pour les expériences.

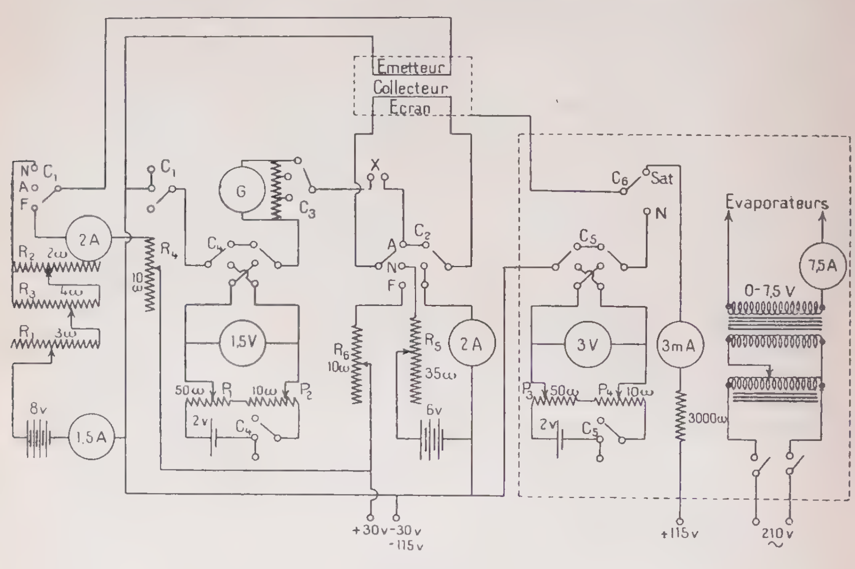


Fig. 3.

La figure 3 représente le circuit électrique employé pour les mesures avec les tubes les plus récents ; il se distingue de celui employé pour les premières expériences par l'addition des parties encadrées en pointillé, le reste ayant subi de nombreux perfectionnements de détail, sans changement de principe.

Le circuit de l'émetteur est visible sur la gauche. Le commutateur C_1 a trois positions : « arrêt », « normal », « fort ». Le courant nécessaire au chauffage à haute température (position « fort »), soit 1,9 A pour 2 900° K, est fourni par le réseau à 30 V du laboratoire. Celui nécessaire au chauffage normal pendant les mesures provient de deux batteries d'accumulateurs de 8 V en parallèle (toutes les batteries utilisées étaient constituées par des éléments de 50 Ah) ; il est

réglé par les trois rhéostats R_1, R_2, R_3 ; R_1 sert au réglage grossier et R_2 au réglage fin ; la finesse de ce dernier est ajustée selon les besoins en déplaçant le contact sur R_3. Le circuit comporte un ampèremètre de précision 0-1,5 A à échelle de 20 cm., permettant les lectures à moins de 1 mA près. Pourvu que tous les contacts soient très propres, il n'y a aucune difficulté à maintenir le courant de chauffage à la valeur constante désirée à la même approximation. L'intensité choisie dans toutes les expériences décrites ici était de 1,400 A (lue sur l'appareil), correspondant à une température de l'émetteur de 2 400° K environ. L'emploi d'un potentiomètre et d'une résistance étalon pour mesurer le courant a également été essayé, mais a été abandonné pour des raisons de commodité, le dispositif précédent permettant, par des moyens beaucoup plus simples, de maintenir l'intensité entre des limites suffisamment rapprochées. De même, il a été reconnu inutile de prendre comme zéro de potentiel un point déterminé par tâtonnement sur une résistance placée en parallèle avec l'émetteur : le potentiel est simplement appliqué entre l'extrémité négative de l'émetteur et le collecteur.

Dans le circuit de chauffage du collecteur (à droite) le commutateur C_2 permet le chauffage par un courant emprunté à une batterie de 6 V et réglable dans un domaine étendu par le rhéostat de 35 ohms R_5 ; le chauffage aux températures élevées est obtenu comme dans le cas de l'émetteur. Pendant les mesures, le commutateur est placé sur la position « arrêt ».

Le potentiel appliqué au collecteur est réglable en cours d'expérience dans une étendue de 3 V, au moyen des potentiomètres P_1 (réglage grossier) et P_2 (réglage fin) et du commutateur C_4, qui fournissent un potentiel compris entre — 1,5 V et 1,5 V ; on peut y ajouter un potentiel constant en branchant un ou deux petits éléments d'accumulateur entre les bornes X. Ainsi le domaine de potentiels utilisé peut être adapté aux caractéristiques de chaque tube. La partie variable de la différence de potentiel est mesurée par un voltmètre étalon secondaire de 1,5 V.

Le courant d'électrons est mesuré par le galvanomètre G (sensibilité $4,5.10^{-10}$ A/mm.) muni d'un shunt Ayrton de précision C_3.

Les commandes et appareils de mesure sont disposés aussi commodément que possible, la plupart d'entre eux sur des panneaux isolants verticaux. Il n'a pas été trouvé nécessaire de blinder le circuit ; il suffit d'éviter de former de grandes boucles capables de recueillir des perturbations par induction, aussi les conducteurs sont-ils autant que possible torsadés. Une protection électrostatique efficace du tube est obtenue au moyen d'une couche extérieure de graphite colloïdal reliée à la terre. Un blindage magnétique sommaire autour du tube est désirable, et est aisément réalisé à l'aide d'une boîte de ferblanc.

211. Effet de l'oxygène adsorbé sur le tungstène. — Nos résultats essentiels ont été obtenus avec deux tubes, nos 13 et 13*a*.

Le tube étant relié au circuit électrique, une première caractéristique était relevée, sans appliquer de traitement thermique au collec-

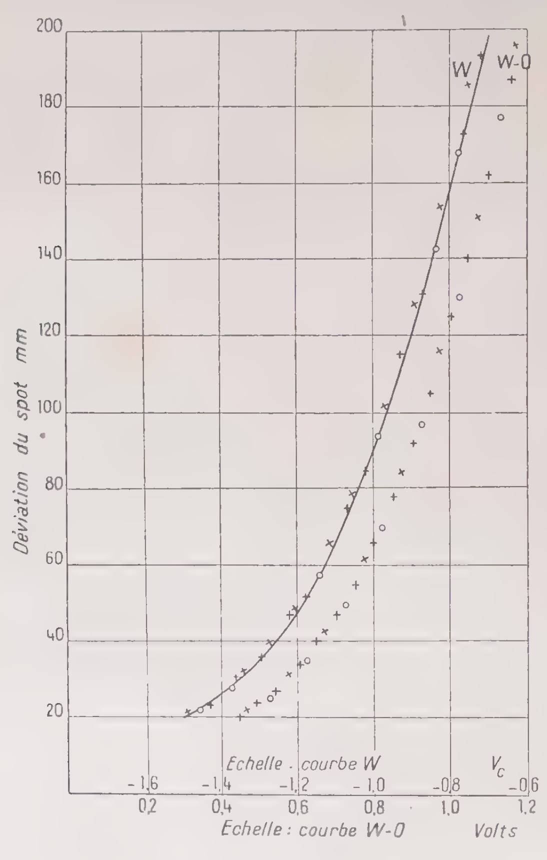


Fig. 4.

teur, le courant d'électrons I étant mesuré en fonction du potentiel V_c appliqué au collecteur. Nous appelons ces caractéristiques « courbes S ». Les mesures s'étendaient sur un domaine de potentiels de 0,7 V et la déviation du spot variait entre 20 et 200 mm. sans changement de sensibilité.

Le collecteur était ensuite chauffé à 2 900° K pendant 1 minute, puis le courant d'électrons suivi en fonction du temps pour une valeur convenable de V_c. Il apparut immédiatement que la qualité du vide

était insuffisante, la diminution du courant observée indiquant une augmentation du TS du collecteur d'environ 0,5 eV en 20 minutes. Afin de nous affranchir de cette variation dans la mesure du possible, la technique suivante fut adoptée : V_c était amené à la valeur choisie, puis le collecteur chauffé à 2 200° K (1,2 A) pendant 10 secondes et la déviation du spot lue 10 secondes après la fin du chauffage. Les courbes ainsi obtenues étaient reproductibles, mais ne sont pas caractéristiques d'une surface de tungstène absolument propre.

La courbe S du tungstène « propre » ayant été ainsi déterminée, la première vanne était fermée et une ampoule d'oxygène ouverte : le système se trouvait alors empli d'oxygène à une pression de 0,1 ou 0,2 mm. ; après quelques secondes, la vanne était de nouveau ouverte et, lorsque la jauge n'indiquait plus de pression mesurable, l'émetteur était chauffé et la nouvelle courbe S déterminée. L'expérience était répétée deux ou trois fois au cours d'une série de mesures.

La figure 4 représente le résultat d'une de ces séries : la courbe correspondant à W est à gauche; celle correspondant à W-O à droite ; celle-ci est un peu plus reproductible que la première. La différence de potentiel de contact entre W et W-O déduite de ces courbes est 1,87 V ; deux autres séries de mesures effectuées dans le même tube (n° 13) donnèrent 1,89 V ; une série dans le tube 13*a* donna 2,04 V. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par Reimann (21) (1,7 V) et Bosworth (6) (1,78 V). Ces écarts ne proviennent probablement pas de différences dans la qualité du vide (un vide meilleur dans notre cas conduirait à un abaissement du travail de sortie du métal « propre », donc à une augmentation de la DPC) ; une explication est suggérée plus loin.

212. Tungstène oxydé. — Les mêmes tubes servirent à quelques expériences simples sur l'oxyde de tungstène. Si, avant de pomper l'oxygène, le collecteur est chauffé modérément dans cette atmosphère, il s'oxyde lentement; la marche de l'oxydation peut être suivie au moyen de la série de couleurs de lames minces apparaissant sur la surface. Lorsqu'une couche de l'épaisseur désirée s'est formée, le chauffage est arrêté et le gaz pompé.

Lorsqu'on essaie de faire une mesure sur ce tungstène oxydé, on constate que la DPC métal-oxyde varie avec le temps, et l'on peut supposer que ceci est dû à une modification de l'oxyde provenant de l'échauffement du collecteur par le rayonnement de l'émetteur. Effectivement, l'évolution peut être accélérée par un chauffage modéré, et un état d'équilibre est rapidement atteint. La figure 5 montre la variation de la DPC pendant le chauffage au rouge sombre (0,52 A) d'une couche d'oxyde dont la couleur était un brun du deuxième ordre ; l'amplitude de la variation n'est pas très grande, et la DPC atteint une valeur stable en 20 minutes. Cette valeur finale était 1,79 V pour le

tube 13 et 1,86 V pour le tube 13*a*. C'est pratiquement la même que la DPC entre W et W-O. Le TS d'une telle surface de WO_3 serait donc $4,5 + 1,8 = 6,3$ eV. Rappelons que Powell et Mercer (20), de leurs mesures sur l'ionisation d'atomes d'indium sur une surface de WO_3 chauffée, déduisirent pour ce TS la valeur 6,13 eV; des expériences analogues avec le thallium donnèrent 6,25 eV.

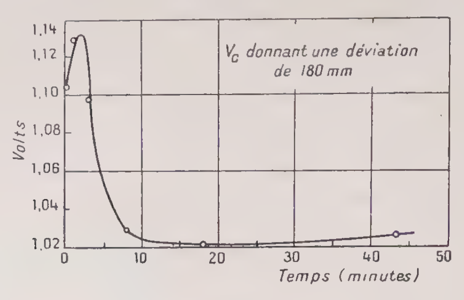


Fig. 5.

213. Effets de charge superficielle. — Le phénomène suivant, très gênant pour les mesures, fut parfois observé : après chauffage du collecteur à température élevée, le courant d'électrons restait longtemps inappréciable et n'atteignait sa valeur stable qu'en 1 minute ou plus. La cause n'en fut pas comprise immédiatement ; après quelque temps, il fut constaté que le phénomène se produisait seulement après un chauffage énergique des filaments (provoquant l'évaporation d'un peu de tungstène, et sans doute de nickel, sur les parois) suivi par une entrée d'oxygène (en vue d'une expérience) ou d'air (par suite d'un accident) ; les parois seraient alors couvertes d'une mince couche d'oxydes métalliques ; la modification du potentiel de cette couche par capture d'un grand nombre d'électrons (émis par les filaments fortement chauffés) suivie d'une décharge lente, rendrait compte de l'effet observé. Un tel phénomène a été effectivement étudié sur des surfaces de semi-conducteurs, en particulier sur l'oxyde cuivreux par Leo (14), ou simplement sur des surfaces métalliques contaminées, par Nottingham (19) et Copeland (9) (10).

Cette propriété mérite peut-être d'être considérée en relation avec les valeurs obtenues pour les DPC entre W et W-O et entre W et WO_3 : celles-ci ont toujours été mesurées par des méthodes utilisant des électrons libres, et jamais par celle de Kelvin. Il est donc à peu près sûr que ces différences de potentiel de contact sont caractéristiques de surfaces chargées. Or la charge dépend certainement de la densité de courant reçue par le collecteur, puisqu'elle résulte d'un équilibre dynamique, le nombre d'électrons quittant les pièges qu'ils occupent sur la surface devant être égal à celui reçu par celle-ci. Les légères

différences entre les valeurs obtenues par les expérimentateurs antérieurs et par nous-même sont donc facilement explicables. Mais on ne saurait trop souhaiter qu'un chercheur recommence ces mesures, cette fois par la méthode de Kelvin et dans les meilleures conditions de vide.

Ces expériences sur le système tungstène-oxygène avaient atteint leur but en nous permettant de procéder à une première mise au point du dispositif. En raison de la source constante d'ennuis mentionnée plus haut et de la qualité insuffisante du vide obtenu, elles ne furent pas poussées plus loin, et une nouvelle série d'expériences fut commencée en vue de mesurer la DPC entre le tungstène et le cuivre dans des appareils scellés, permettant l'obtention d'un vide excellent.

22. Premières mesures sur le cuivre (appareils scellés).

221. Appareils. — Le premier type de tube utilisé, dérivant directement du précédent, est représenté par la figure 6. Le collecteur C (de 5 cm. de longueur environ) est tendu par le ressort en fil de tungstène R dans le cadre en nickel F ; l'émetteur E, qui lui est perpendiculaire, est tendu entre deux supports dont l'un est muni d'un ressort plat en molybdène T. Les deux filaments sont en tungstène de 0,1 mm. de diamètre. V est une boucle carrée en fil de tungstène de 0,2 mm. portant à ses coins quatre petites perles de cuivre et située dans un plan normal au collecteur, à quelques millimètres de l'émetteur ; cette boucle peut être chauffée par un courant afin d'évaporer du cuivre. Toutes ces pièces sont soudées aux conducteurs (en tungstène) d'un pied à sept passages. Le disque de nickel D de 2,5 cm. arrête le cuivre évaporé qui pourrait causer des courts-circuits sur le pied. Un second disque G (15 mm.) porte sous sa face inférieure des getters au baryum fixés par une toile de nickel.

Les différentes pièces, une fois faites, étaient dégraissées dans la vapeur de benzène, puis chauffées dans l'hydrogène à 1 000° C pendant 15 minutes. Les fils de tungstène du pied étaient nettoyés par grattage, puis par attaque électrochimique avec une faible différence de potentiel alternative dans une solution diluée de

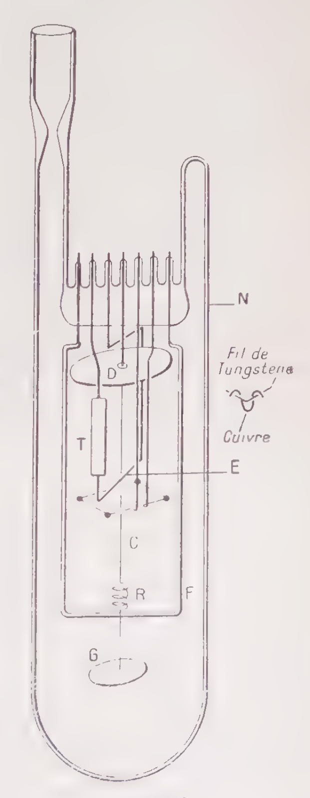


Fig. 6.

soude caustique. L'assemblage (soudure par points) était effectué en évitant de toucher les parties métalliques avec les doigts. Le fil de tungstène utilisé pour l'émetteur et le collecteur avait été redressé par chauffage à 1 400° C dans l'hydrogène sous une charge appropriée.

Les filaments évaporateurs étaient faits de fil ayant subi le même traitement. Le cuivre employé était du cuivre industriel assez pur (qualité dite « OFHC ») en feuille de 0,5 mm., coupé en rubans étroits pliés en forme de W ; après décapage dans l'acide nitrique dilué, rinçage dans l'eau distillée et séchage, ceux-ci étaient accrochés aux coins du carré et le filament était alors chauffé dans une atmosphère d'hydrogène : dans ces conditions, le cuivre fond et mouille bien le tungstène. Chaque tube contenait environ 0,1 g. de cuivre.

Après mise en place de l'évaporateur, le système était lavé pendant quelques minutes dans l'eau distillée bouillante, et les getters glissés en place ; immédiatement après, le pied était scellé dans l'ampoule de verre. Celle-ci avait été nettoyée (comme toute la verrerie employée pour nos appareils à vide) au mélange sulfo-chromique, puis rincée à l'eau distillée et séchée.

Les tubes étaient évacués sur un banc de pompage comprenant simplement, après la pompe à condensation, un piège à air liquide et une jauge à ionisation d'un modèle assez semblable à celui décrit par Morse et Bowie (16). Une étuve permettait de chauffer le tube, une autre le piège et la jauge ; la température normale d'étuvage était 430° C.

Avant le début du pompage proprement dit, le système était vidé grossièrement (10^{-2} mm. Hg), puis empli sous la pression atmosphérique d'hydrogène commercial dans lequel le cuivre était chauffé au rouge durant quelques minutes, afin de réduire la couche d'oxyde dont la formation pendant le scellement était inévitable.

Les pompes étaient ensuite mises en marche ; après quelque temps, les filaments étaient chauffés 20 minutes à 2 700° K et l'évaporateur porté en même temps à la température la plus élevée possible, sans toutefois vaporiser de cuivre. Les disques de nickel étaient chauffés par induction (celui portant les getters avec précaution). Les opérations se poursuivaient comme il a été indiqué au § 21. Pendant la dernière phase, qui durait environ 10 heures après le refroidissement des pièges, les disques étaient chauffés par induction de temps à autre. Finalement, après refroidissement du tube, les filaments étaient chauffés une dernière fois, le getter libéré et le tube scellé quelques minutes plus tard, quand le gaz dégagé par le getter avait disparu. La marche du pompage était contrôlée à l'aide de la jauge à ionisation.

Les filaments étaient vieillis pendant 10 heures à 2 700° K après scellement.

Pour l'emploi, les tubes étaient immergés dans l'air liquide jus-

qu'au niveau N, afin d'augmenter l'efficacité du getter. Le circuit électrique était le même que précédemment, avec en plus un transformateur alimenté par un autotransformateur variable et pouvant fournir 7,5 A sous 7,5 V pour chauffer l'évaporateur. En série avec le secondaire était placé un ampèremètre de précision.

Le plan adopté pour les mesures était le suivant : le collecteur ayant été nettoyé par chauffage, une courbe S serait déterminée, puis du cuivre serait évaporé, l'émetteur étant maintenu a sa température normale ou à une température supérieure. De cette manière, le collecteur serait couvert de cuivre, et il était prévisible que le cuivre serait réévaporé immédiatement de l'émetteur incandescent, puisqu'il est connu que le tungstène et le cuivre ne s'allient pas (12). Le bien-fondé de cette supposition est d'ailleurs établi par toutes nos expériences ultérieures.

Les conditions exigées pour une mesure de DPC par diode seraient ainsi remplies : émission constante, géométrie fixe avec simple substitution d'une espèce de surface à une autre, et la nouvelle courbe S devrait être parallèle à la première. Il serait ensuite possible de débarrasser par chauffage le collecteur du cuivre qui le recouvre et de recommencer ainsi plusieurs fois l'expérience dans chaque tube.

222. Contrôle du vide. — Après vieillissement des filaments, les connexions électriques étaient établies (l'évaporateur étant relié à l'extrémité négative de l'émetteur) et le tube plongé dans l'air liquide.

Comme précédemment, les mesures commençaient par la détermination d'une courbe S avant tout traitement thermique ; puis le

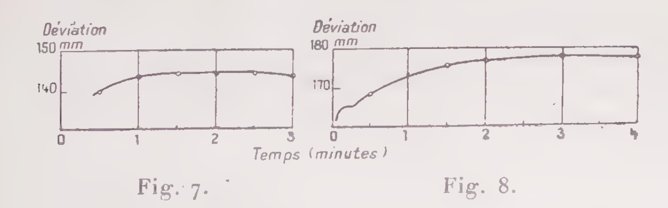


Fig. 7. Fig. 8.

collecteur était chauffé à 2 900° K pendant un certain temps et les variations subséquentes du courant observées, pour un potentiel déterminé V_c. La courbe de contamination (courant en fonction du temps) était tracée, et sa forme donnait une indication de la qualité du vide ; on ne peut certes en déduire la valeur absolue de la pression dans l'appareil, mais elle montre immédiatement de combien le TS du collecteur varie dans un temps donné, et c'est là tout ce que nous désirons savoir.

Les figures 7 et 8 représentent des courbes de contamination typi-

ques : la première se rapporte à un cas où le vide était estimé particulièrement satisfaisant ; entre la première et la troisième minute, le TS ne variait pas de plus de 0,001 eV ; cet intervalle de temps suffit au tracé d'une courbe S comportant de 15 à 20 lectures. Dans le cas que concerne la figure 8, le vide était encore bon, le travail de sortie variant d'environ 0,01 eV en trois minutes ; on remarquera un petit maximum dans la partie initiale de cette courbe ; de tels accidents sont à peu près toujours présents, quelquefois au nombre de deux ou trois, et les instants auxquels ils se produisent, ainsi que leurs amplitudes relatives, varient d'un tube à un autre, mais sont très reproductibles au cours de toutes les expériences faites dans un même tube. Il n'y a pas d'explication immédiate de ces variations précédant l'établissement d'un courant stable : elles ne sont certainement pas causées par des effets de charge des parois, car elles se produisaient même dans nos tubes plus récents, où des précautions particulières avaient été prises pour éliminer ces effets.

L'intensité du courant, dans son palier, dépend jusqu'à un certain point de la durée du chauffage ; parfois, non seulement le courant augmente à la suite de chauffages répétés, mais encore la vitesse de contamination diminue, indiquant une amélioration du vide (ceci est d'ailleurs un élément de la technique récente des vides très élevés). En général la situation se stabilisait après deux ou trois minutes de chauffage à 2 700° K.

Nous avons admis que le palier du courant correspondait à une surface de tungstène propre. En raison des complications décrites plus haut, il est difficile d'apprécier l'écart entre cette hypothèse et la réalité. Les courbes S étaient déterminées de manière à déceler toute variation de TS se produisant durant l'opération, les mesures étant faites en deux séries croisées.

Il est d'autant plus essentiel d'enduire l'extérieur du tube de graphite que les charges irrégulières développées par les bulles s'élevant le long des parois produiraient, sans cette précaution, des fluctuations de courant intolérables.

223. Résultats. — Nous avons construit onze tubes de ce modèle, dont cinq furent utilisables. Les deux premiers (31 et 32) répondaient exactement à la description précédente ; les autres (42, 43 et 44) étaient revêtus à l'intérieur d'une couche de platine reliée à l'extrémité négative du collecteur par un contact à ressort, de manière à supprimer l'influence possible de la charge des parois.

Les mesures commençaient par deux relevés successifs de la courbe S relative à la surface de tungstène propre ; les deux courbes coïncidaient à moins de 0,01 V près (courbe 1). Du cuivre était ensuite évaporé dans les conditions indiquées plus haut. Nous n'avons pas essayé de former des couches minces ; la quantité éva-

porée était telle que le métal formât un dépôt opaque sur les parois. Le résultat était une courbe S (courbe 2) se déduisant bien de la précédente par une translation parallèle à l'axe des V, mais d'une amplitude fort variable :

Tube	31	32	42	43	44
Translation	— 0,2	0	1,2	1,5	1,25 V

Après un chauffage du collecteur, destiné à régénérer une surface de tungstène propre et effectué de manière variable (quelques minutes à 2 700° K ou quelques heures à des températures plus basses), la nouvelle courbe (courbe 3) était pratiquement la même que la courbe 2, leur distance horizontale n'étant pas supérieure à 0,05 V. Dans un cas, la première évaporation eut lieu, les deux filaments étant chauffés; il en résulta un déplacement de la courbe S de 1,25 V vers la droite; après une deuxième évaporation de cuivre, cette fois sur le collecteur froid, la courbe obtenue était la même que la précédente.

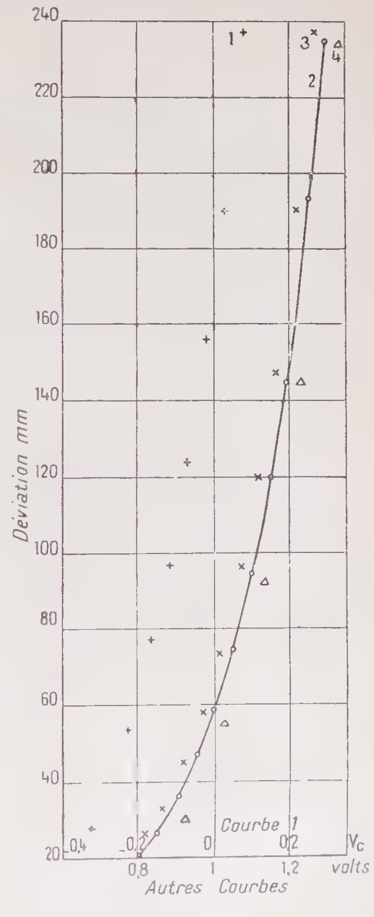


Fig. 9.

Une série d'expériences dans un tube donnait des résultats assez reproductibles. La figure 9 montre un cas typique (tube 42); la courbe 4 fut obtenue après une seconde évaporation.

Ces résultats seraient susceptibles de recevoir deux interprétations :

a) La surface du tungstène, une fois couverte de cuivre, est modifiée d'une manière permanente et le cuivre ne peut être enlevé. Nous rejetons cette explication parce que :

1° le tungstène et le cuivre ne s'allient pas (12);

2° la dispersion des valeurs obtenues dans ce cas pour la DPC W-Cu serait absolument incroyable;

3° la surface de l'émetteur devrait être modifiée aussi, avec variation de TS et déformation des courbes S ; or celles-ci sont pratiquement superposables.

b) La différence de potentiel de contact entre W et Cu est faible, plus petite que l'erreur expérimentale dans le cas présent, et le grand déplacement initial résulterait des changements apportés sur les parois (de verre ou de platine) et sur les autres parties non essentielles de l'appareil par le dépôt de cuivre.

3. — MESURES AU MOYEN D'APPAREILS A ÉCRAN

Les difficultés précédentes (charge des parois dans les expériences utilisant de l'oxygène, fluctuations dues aux bulles dans l'air liquide et celles se produisant lorsque l'évaporateur n'était pas relié à l'émetteur, changement des conditions d'expérience par évaporation de cuivre sur les parois) avaient rendu inévitable la conclusion que notre système a fils croisés, dans les conditions d'emploi, ne permettait pas de mesures précises de DPC. Des modifications radicales s'imposaient donc.

Nous avons fait porter nos efforts simultanément dans deux directions :

— mise au point d'un système d'électrodes irréprochable ;

— perfectionnement de notre technique du vide.

31. Le système d'électrodes. — Nous ne nous proposons pas de rapporter ici en détail les étapes que nous avons franchies avant de parvenir à la réalisation de notre type final d'appareil. Cette étude a nécessité la construction d'une quarantaine de tubes à vide divers. Plus ou moins imparfaits, ils nous ont fourni, quant au problème principal, des résultats dont la valeur n'était qu'indicative ; ils nous ont par contre permis d'identifier les diverses causes d'erreurs et de mettre au point les moyens de les éliminer.

Le premier perfectionnement qui semblait indispensable, vu les observations précédentes, était d'entourer les parties actives des filaments d'un écran métallique. Effectivement, dès les premiers essais, l'adjonction d'un écran réduisit dans tous les cas le déplacement des caractéristiques à une valeur faible, de l'ordre de 0,1 V, et supprima les variations incohérentes observées jusqu'alors.

Chaque tube doit donc comporter un écran. Mais le courant recueilli par le collecteur est alors une fonction de deux variables, les potentiels V_s et V_c appliqués au collecteur et à l'écran respectivement. La manière la plus avantageuse d'utiliser un tel système consiste à faire varier V_s, V_c restant constant, de manière à amener le courant à une

valeur maximum i, et à prendre comme caractéristique la courbe $i = f(V_c)$. Par ce procédé, qui avait été utilisé auparavant par Langmuir (13), les variations du TS de l'écran se trouvent éliminées (7) (15).

Les conditions à réaliser dans le dispositif expérimental sont les suivantes :

a) les parties actives des filaments doivent être protégées contre les actions électrostatiques extérieures, pour éliminer les erreurs du type étudié plus haut ;

b) les électrons doivent être confinés au voisinage de ces parties actives, ceci afin que le courant mesuré dans le circuit collecteur représente des électrons recueillis par le fil de tungstène lui-même, à l'exclusion des parties non essentielles du circuit telles que supports, ressorts, etc ;

c) il doit être possible de déposer du cuivre par évaporation sur le filament collecteur, sans contaminer la paroi intérieure de l'écran ;

d) dans un domaine de potentiels V_c aussi étendu que possible, le courant doit passer par un maximum quand V_c varie entre des limites raisonnables (par exemple de — 2 V à 2 V).

L'appareil final, représenté en perspective par la figure 10, satisfait à ces conditions.

La disposition générale des électrodes est déterminée par la condition *d*. Nous avons trouvé qu'elle est satisfaite par un dispositif comportant un écran parallélipipédique mesurant 2 cm. × 2 cm. × 0,6 cm. et divisé en deux par une cloison médiane percée d'une fente de 1,25 mm. de largeur, les filaments E et C étant disposés à 0,25 cm. de part et d'autre de cette fente et parallèlement à elle. Il n'y a pas de difficulté à remplir la condition *a*, mais, pour satisfaire rigoureusement à *b*, il a fallu entourer le tout d'un écran extérieur isolé, porté par une pile à un potentiel de — 120 V par rapport à l'émetteur : tous les électrons tendant à sortir de l'écran intérieur se trouvent ainsi repoussés et ne peuvent atteindre les parties accessoires du circuit collecteur.

Nous avons pu vérifier qu'il en était bien ainsi, en retirant le filament collecteur d'un tube usagé et refermant et évacuant ce tube à nouveau. En le reliant au circuit comme un tube normal, nous n'avons obtenu à travers le galvanomètre qu'un courant très faible, moins de 1 o/o du courant ordinairement observé en appliquant aux électrodes les mêmes potentiels, et dont la majeure partie était un courant de fuite causé par un isolement insuffisant (2 000 mégohms) du circuit collecteur.

Le cuivre est évaporé, à partir des perles F, à travers deux paires de fentes collimatrices de 0,38 mm. de largeur ; les quatre fentes sont coplanaires, et leur plan contient le filament collecteur ; les fentes extérieures sont portées par l'écran extérieur ; les fentes intérieures sont de même portées par l'écran intérieur, mais sont placées à

0,25 cm. en dehors de ses parois ; les fentes pratiquées dans celles-ci sont plus larges (1,4 mm.), de manière à ne pas diaphragmer les faisceaux d'atomes de cuivre à leur sortie. La condition *c* se trouve ainsi remplie.

Le système est construit en feuille de nickel de 0,12 mm. d'épais-

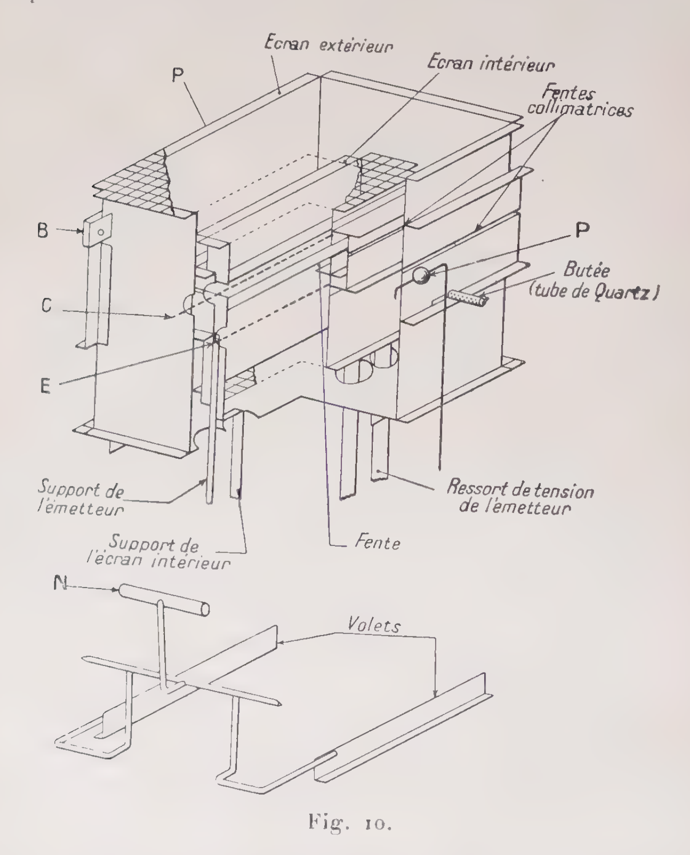


Fig. 10.

seur et en toile de nickel ; afin d'en assurer la rigidité, les bords libres sont partout repliés à angle droit. Les filaments sont tendus par des ressorts plats en molybdène.

Pour régler le potentiel de l'écran intérieur dans ces tubes, la dernière partie du circuit (à droite dans la figure 3) fut ajoutée : le commutateur C_5 et les potentiomètres P_3 et P_4 fournissent une différence de potentiel comprise entre — 3 V et 3 V. Quand C_5 est sur la position « arrêt », l'écran est relié directement à l'extrémité négative de l'émetteur. La présence de l'écran fut mise à profit pour nous

ménager un moyen supplémentaire de vérifier la constance du courant de chauffage ; le commutateur C_6 permet d'appliquer entre l'émetteur et l'écran une différence de potentiel continue de 115 V. de manière à recueillir dans le circuit d'écran le courant de saturation de l'émetteur, que l'on peut lire sur un bon milliampèremètre. C'est là un moyen sensible de déceler de petites variations de la température ou du TS de l'émetteur. Il nous a permis de constater que le dispositif utilisé pour le réglage du courant de chauffage était adéquat et qu'aucune variation de TS ne se produisait.

32. Technique du vide. — Dans le domaine du vide, nos principales difficultés provinrent des évaporations de cuivre en tubes scellés. Bien que l'épreuve de la contamination indiquât, dans une fraction satisfaisante des cas, un bon vide initial, nous fûmes amené à attribuer à la contamination du cuivre par des gaz dégagés pendant son évaporation une certaine dispersion des valeurs provisoires de la DPC. La figure 11 montre l'existence d'un tel effet, dans le cas d'un tube (n° 67) qui dut être rejeté. Les croix indiquent la variation du courant à potentiel V_c constant après chauffage pour la surface de tungstène initiale ; le vide est bon, car le TS de cette surface ne varie que de 3 mV entre la 2e et la 6e minute. Les points donnent la même variation pour la surface couverte de cuivre, après évaporation ; on observe maintenant une forte contamination « positive », montrant la présence de gaz sous une pression appréciable. L'effet de ces gaz sur la surface de tungstène nettoyée à nouveau est une très rapide contamination « négative » (cercles).

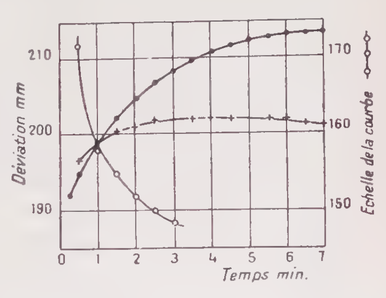


Fig. 11.

En recherchant l'origine de ces gaz, nous avons constaté qu'ils proviennent de deux sources : les supports du filament évaporateur, qui s'échauffent pendant la vaporisation, et la perle de cuivre elle-même, qui renferme des gaz occlus. La première est supprimée par l'emploi de filaments évaporateurs assez longs (6 cm. de fil de molybdène de 0,3 mm.) pour que leur refroidissement par les supports n'abaisse pas trop la température au centre, où se trouve la perle, et ne nécessite pas le passage d'un courant trop intense ; ils sont montés sur des ailettes carrées en nickel de 1 cm. de côté : celles-ci, d'une part, ne peuvent s'échauffer fortement à cause de leur grande surface et, d'autre part, sont disposées de façon à pouvoir être dégazées par chauffage énergique en haute fréquence.

Quant au gaz occlus dans le cuivre, des expériences *ad hoc* effectuées à l'aide d'une jauge à ionisation sensible nous montrèrent que, lorsqu'une goutte de cuivre est plusieurs fois de suite chauffée jusqu'à fusion, puis refroidie, dans un bon vide, les deux ou trois premières fusions, suivies d'évaporations partielles, sont accompagnées d'un certain dégagement de gaz ; par contre, au cours des évaporations ultérieures, la jauge ne décela aucune augmentation de pression. Cette observation indiquait naturellement la marche à suivre au cours de la préparation des tubes : en plus des opérations spécifiées au § 221, elle devait comporter de multiples fusions et vaporisations partielles du cuivre pendant le pompage. Afin d'éviter le dépôt de cuivre sur le collecteur en temps inopportum, il fut nécessaire d'adjoindre à l'écran extérieur une paire de volets mobiles à commande magnétique. Ce système est visible sur la figure 10. Les volets, en feuille de molybdène, se déplacent entre les fentes extérieures et les perles de cuivre. Ils sont portés par un axe en tungstène pivotant dans des paliers en molybdène, dont l'un est visible en B ; leur course est limitée par des butées en molybdène ou en quartz ; cette précaution nous a évité tout ennui provenant de la soudure des deux parties pendant les chauffages énergiques auxquels les électrodes sont soumises. Les volets sont fermés en approchant un aimant de la masse de nickel N, voisine de la paroi.

Le cuivre servant aux expériences était cette fois du métal spectroscopiquement pur, marque « HS », fourni par la maison Johnson, Matthey and Co. Sa forme habituelle est en cylindres de 5 mm. de diametre, mais il avait été étiré spécialement en fil de 0,5 mm ; d'après les fabricants, toutes précautions raisonnables avaient été prises pour éviter l'introduction d'impuretés pendant l'étirage ; chaque perle était formée de 1 cm. de ce fil.

Toujours en vue de perfectionner notre technique du vide, nous adjoignîmes à chaque tube une jauge à ionisation individuelle, qui permettait de mieux suivre les opérations d'évacuation lorsque celles-ci touchaient à leur fin ; se trouvant au delà de l'étranglement par rapport à la pompe, elle donnait sur la pression régnant dans le tube des indications plus exactes que celles de la jauge fixe existant entre le piège et l'étranglement. Elle permettait en outre de suivre la variation de la pression dans le tube après scellement.

Dans le cas des deux derniers tubes construits (91 et 92), cette jauge était d'un modèle spécial décrit plus loin.

La figure 12 représente un appareil complet sous sa forme définitive. Les électrodes sont portées par un pied à neuf conducteurs conçu de manière à assurer un isolement élevé des filaments, permettant de procéder sans ennuis au chauffage de l'écran intérieur par bombardement électronique (étant entouré par l'écran extérieur, il ne peut en effet être chauffé par induction). Le tube porte un appendice de grand

diamètre contenant les getters, fixés sous des disques de nickel superposés ; le chauffage de ceux-ci par induction permet de déposer une couche de baryum sur les parois intérieures et d'obtenir une surface adsorbante considérable. L'appendice est destiné à être plongé dans l'air liquide pendant les mesures.

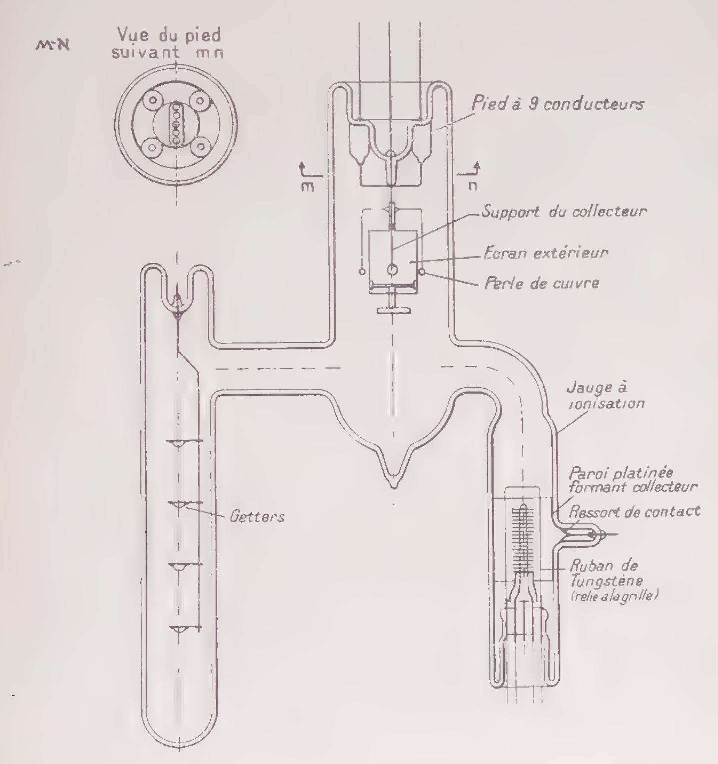


Fig. 12.

321. Jauge a ionisation balistique. — Nous avons utilisé pour nos deux derniers tubes des jauges à ionisation perfectionnées dont l'usage, à l'époque, ne s'était pas encore répandu en dehors de certains laboratoires américains. Nous croyons utile de décrire ici cet appareil en quelque détail, tel que nous l'avons réalise.

Ces jauges, dont l'une est représentée sur la figure 12, comportent un filament de tungstène de 0,1 mm. en forme d'épingle à cheveux, une grille de 9,5 mm. de diamètre en fil de molybdène de 0,1 mm., enroulé en hélice au pas de 1 mm. et soudé sur deux supports en fil de nickel de 0,75 mm., et un collecteur formé d'une couche de pla-

tine déposée chimiquement sur l'enveloppe en verre de 3 cm. de diamètre, avec une connexion appropriée ; entourant la grille, à laquelle il est relié électriquement, se trouve un ruban de tungstène de 9 cm. de longueur, 2 mm. de largeur et 0,05 mm. d'épaisseur, plié en forme d'U et pouvant être chauffé par un courant.

On sait (11, p. 358-359) qu'une jauge à ionisation ordinaire n'indique jamais une pression inférieure à environ 10^{-8} mm. Hg, parce que le courant d'ions recueilli par le collecteur à cette pression est à peu près égal au courant d'électrons émis par lui en toutes circonstances par suite de l'effet photoélectrique sur sa surface des rayons X mous émis par la grille sous l'influence des électrons rapides qu'elle reçoit. Une jauge ordinaire est donc inutilisable aux pressions inférieures à 10^{-8} mm. Hg, mais le dispositif précédent, utilisé ainsi qu'il suit, permet d'étendre le domaine d'emploi des jauges à ionisation vers les basses pressions ; le ruban est tout d'abord débarrassé, par un chauf-

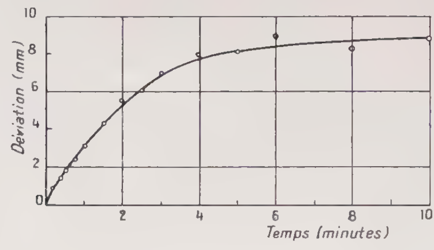


Fig. 13.

fage énergique, des atomes adsorbés sur sa surface. Après son refroidissement, des atomes s'y condensent à nouveau, chaque espèce d'atomes avec une vitesse proportionnelle à sa pression partielle dans le tube et à son coefficient de condensation ; lorsqu'un temps τ s'est écoulé, un second chauffage libère ce gaz, qui crée dans l'enceinte de la jauge une surpression momentanée ; celle-ci provoque une impulsion de courant à travers le galvanomètre relié au collecteur. L'élongation maximum du spot donne une indication de la pression régnant dans le tube, ou tout au moins de la pression partielle des gaz adsorbables par le tungstène (circonstance d'ailleurs favorable dans le cas particulier qui nous concerne).

La courbe de la figure 13 représente la variation avec τ de l'élongation maximum du spot ; les expériences ont été faites sur un tube en cours d'évacuation, à un moment où, la jauge étant utilisée de manière normale, l'élongation du spot était inférieure à 0,2 mm., correspondant effectivement à une pression de l'ordre de 10^{-8} mm. Hg. Comme on devait s'y attendre, le phénomène présente une saturation, la vitesse de condensation des molécules étant d'abord à peu près cons-

tante, puis diminuant. On voit clairement qu'il est possible d'obtenir par ce procédé une multiplication de la sensibilité par un facteur assez élevé, dépendant de la valeur choisie pour τ. Dans nos expériences, pour ne pas trop ralentir les opérations, nous avons choisi $\tau = 30$ s, correspondant à une multiplication par environ 15, comme l'indiquent des résultats obtenus à des pressions légèrement supérieures, où la déviation du spot en régime statique était appréciable.

322. Théorie de la jauge balistique. — Moyennant des simplifications raisonnables, il est possible d'étudier théoriquement le fonctionnement d'une telle jauge.

L'appareil prêt à être utilisé peut être considéré comme formé de deux ampoules de volumes V_1 et V_2 cm³, la première contenant les électrodes du tube et un getter de grande surface qui y maintient la pression constante d'équilibre P_1 mm. Hg, que l'on se propose de déterminer, la seconde étant celle de la jauge ; les deux ampoules sont réunies par une tubulure de rayon a cm. et de longueur l cm., de conductance F cm³/s.

Partons de l'instant, à la fin du chauffage, où le ruban est propre et où règne dans tout l'appareil la pression P_1. Lorsque cesse le chauffage, le gaz se condense sur le ruban et la pression dans le volume V_2 tombe à une valeur P_2 mm. Hg ; la courbe de la figure 13 nous indiquant que la vitesse de condensation est constante pendant une ou deux minutes, il nous est permis de considérer seulement le régime permanent, à l'exclusion de la courte période initiale où la pression dans V_2 varie. Soit S cm² la surface du ruban, et supposons que nous avons affaire à de l'oxygène, gaz pour lequel le coefficient de condensation sur le tungstène est de l'ordre de l'unité. La vitesse de condensation du gaz, de masse moléculaire M, est alors (cf. (11, p. 17, éq. 7)) :

$$G = 3\,638\sqrt{\frac{T}{M}}\,P_2 S \text{ cm}^3 \text{ mm. Hg/s}$$

à la température absolue T° K.

En régime permanent, la condensation est compensée par un afflux de gaz provenant de V_1 à la vitesse d'écoulement (cf. (11, p. 96, éq. 17*a* et 17*b*)) :

$$Q = 3\,638\,K'A\sqrt{\frac{T}{M}}\,(P_1 - P_2) \text{ cm}^3 \text{ mm. Hg/s}$$

avec :

$$A = \pi a^2, \qquad K' = \frac{1}{1 + \frac{3}{8}\frac{l}{a}}\cdot$$

De la condition $Q = G$, nous déduisons :

$$P_2 = \frac{K'A}{S + K'A} P_1.$$

Au bout du temps τ s'est condensée la quantité de gaz :

$$3\,638 \sqrt{\frac{T}{M}}\, \tau S \frac{K'A}{S + K'A} P_1 \text{ cm}^3 \text{ mm. Hg.}$$

Lorsque le ruban est échauffé à nouveau, la désorption a lieu ; à la température (2 500° K) à laquelle est porté le ruban, elle serait pratiquement instantanée ; la vitesse de désorption commence en réalité à devenir appréciable à une température notablement plus basse, mais le temps mis par la surface à s'échauffer de cette température à 2 000° K est certainement court ; la désorption a donc lieu rapidement. Le gaz libéré s'écoule ensuite vers le volume V_1 à travers la canalisation de conductance $F = 3\,638\, K'A\sqrt{T/M}$, et la pression dans V varie suivant la loi :

$$P_2 - P_1 = (P_2^0 - P_1) \exp.\left(-\frac{F}{V_2}\, t\right).$$

Dans le cas qui nous occupe, $l = 6$ cm., $a = 1$ cm., donc $A = 3{,}14$ cm², $K' = 0{,}31$, $M = 32$, $T = 300°$ K, $V_2 = 115$ cm³, d'où $\frac{F}{V_2} = 95\ s^{-1}$.

Il s'ensuit que, au bout de quelques centièmes de seconde, $P_2 - P_1$ est devenu une fraction négligeable de sa valeur initiale.

L'ensemble des événements (désorption et écoulement) se passe donc dans un temps court par rapport à la période du galvanomètre, qui était dans notre cas de 3 s, et celui-ci fonctionne en balistique.

Si à la pression P_2, la jauge donne un courant d'ions $i = kP_2$ A, une impulsion de pression décrite par une fonction du temps $P_2(t)$ provoquera le passage dans le galvanomètre de la quantité d'électricité :

$$m = k \int_0^\infty P_2(t)dt \text{ coulombs.}$$

Il est facile d'évaluer m : au cours de la désorption, la pression obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{d(P_2V_2)}{dt} = -FP_2 + N(t)$$

où $N(t)$ est la vitesse de désorption en cm³ mm. Hg/s.

En intégrant nous obtenons :

$$[P_2V_2]_0^\infty = -F \int_0^\infty P_2 dt + \int_0 N(t)dt.$$

Le deuxième terme du second membre est la quantité totale de gaz adsorbé, calculée plus haut. Le premier membre, égal à :

$$P_1V_2\left(1 - \frac{K'A}{S+K'A}\right) = P_1V_2\,\frac{S}{S+K'A},$$

est négligeable devant la quantité précédente, dont il représente la fraction :

$$V_2/3\,638\sqrt{\frac{T}{M}}\,\tau K'A = 1/2\,000.$$

Nous obtenons ainsi :

$$m = k\,\frac{1}{3\,638\,K'A\sqrt{T/M}}\,3\,638\sqrt{\frac{T}{M}}\,\tau S\,\frac{K'A}{S+K'A}\,P_1 \text{ coulomb},$$

ou :

$$m = k\tau\,\frac{S}{S+K'A}\,P_1 \text{ coulomb}.$$

Si la sensibilité en courant continu du galvanomètre utilisé est σ divisions par ampère, et sa période en circuit ouvert T_0 s, et s'il est employé dans les conditions d'amortissement critique (notre cas), l'élongation maximum observée sera :

$$\theta = \frac{1}{e}\,\frac{2\pi}{T}\,\sigma k\tau\,\frac{S}{S+K'A}\,P_1 \text{ divisions}.$$

L'élongation permanente observée à la pression P_1 serait :

$$\theta_0 = \sigma k P_1$$

et :

$$\theta/\theta_0 = \frac{1}{e}\,\frac{2\pi}{T_0}\,\frac{S}{S+K'A}\,\tau. \tag{2}$$

Dans le cas de notre appareil, $S = 3{,}6\ cm^2$ et $T_0 = 3$ s. Tenant compte des autres valeurs numériques déjà indiquées, nous obtenons :

$$\theta/\theta_0 = 0{,}63\tau.$$

Pour $\tau = 30$ s, $\theta/\theta_0 = 19$, en bon accord avec notre résultat expérimental.

Revenant à l'équation (2), nous pouvons encore remarquer que l'augmentation de sensibilité obtenue dépend très peu de S, pourvu que celui-ci soit notablement plus grand que K'A (ici, $S = 3{,}6\ cm^2$, $K'A = 0{,}8\ cm^2$). On ne gagne rien en augmentant l'aire du ruban ou en diminuant la conductance de la canalisation reliant les deux ampoules au delà de certaines limites ; en fait, l'unique paramètre sur lequel l'on peut agir pour augmenter θ/θ_0, c'est τ ; encore n'y a-t-il pas intérêt à tellement accroître τ que la saturation commence à apparaître ; aux très basses pressions, pour lesquelles le dispositif

est le plus intéressant, τ peut certainement être porté à plusieurs minutes, pourvu que la lenteur des mesures ne devienne pas trop gênante. Il ne semble pas alors y avoir de difficulté à multiplier la sensibilité par 100 ou 200.

Nous avons cru devoir insister au cours de cette discussion sur les limites intrinsèques à l'efficacité du dispositif ; sa valeur pour l'évaluation des pressions très basses n'est néanmoins pas contestable.

33. Résultats.

Nous avons construit quatre tubes à double écran (89, 90, 91, 92). Un soin particulier fut apporté à leur évacuation, mettant en œuvre tous les perfectionnements décrits plus haut. Le dégazage fut poussé à un point tel que ni l'échauffement des écrans au rouge, ni la fusion du cuivre ne provoquèrent une augmentation de pression mise en évidence (avec la jauge balistique) par une déviation du spot supérieure à 1 ou 2 mm. (1 mm. correspondait ici approximativement à 2.10^{-9} mm. Hg).

Après le dernier étuvage, le verre était légèrement ramolli autour de l'étranglement ménagé pour le scellement du tube ; le getter était ensuite chauffé avec ménagement jusqu'à ce qu'un peu de baryum se déposât sur les parois ; la pression augmentait toujours à ce moment ; lorsqu'elle était devenue normale, le reste du getter était évaporé (cette fois sans augmentation de pression) en même temps que les autres parties métalliques étaient portées au rouge une dernière fois. Après refroidissement le tube était scellé et les filaments vieillis. La jauge était également observée lors du scellement, au cours duquel nous n'avons jamais constaté une déviation du spot supérieure à 3 ou 4 mm., ne représentant en somme qu'un dégagement infime de gaz (ceci est en désaccord avec l'observation souvent publiée que le scellement d'un appareil en Pyrex cause un important dégagement de gaz ; il semblerait que la nature du verre ait une grande influence sur l'ampleur du phénomène).

La durée totale de l'évacuation était généralement de 48 heures.

Après le scellement se produisait un rapide abaissement de pression, la déviation du spot passant par exemple de 4 mm. à 0,5 mm. en quelques minutes. Quelques heures après l'immersion du getter dans l'air liquide, la déviation devenait imperceptible, indiquant une pression certainement bien inférieure à 10^{-9} mm. Hg.

Le tube 90 fut inutilisable et les expériences sur le tube 92 ne furent pas terminées. Nos résultats les plus intéressants ont été obtenus avec le tube 91.

La figure 14 reproduit les résultats donnés par le tube 89. On y voit deux courbes M, l'une (W) correspondant au collecteur nu, l'autre (Cu) relevée après évaporation du cuivre. Autour d'elles se groupent des points représentant huit séries de mesures qui, chrono-

logiquement, se classent dans l'ordre suivant : deux courbes W (+ et ○), deux courbes Cu après deux évaporations consécutives

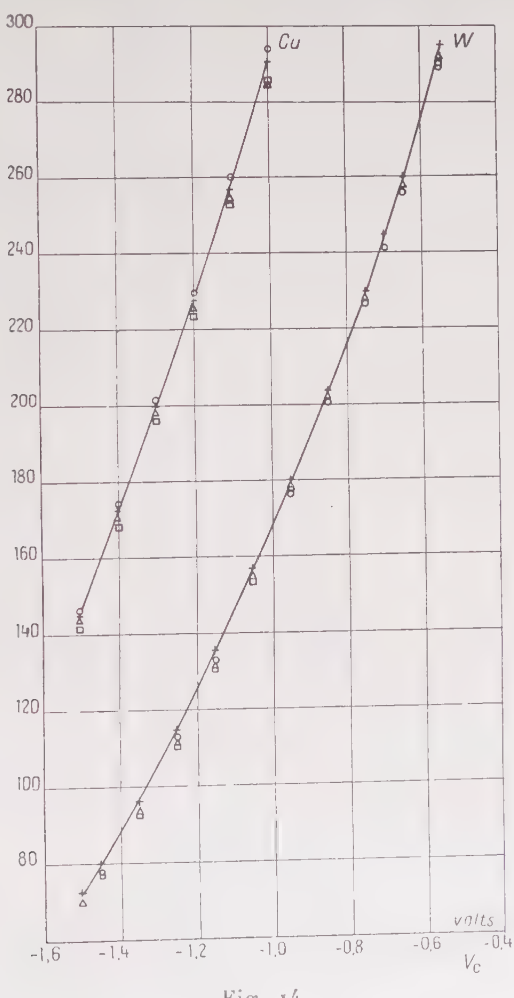


Fig. 14.

(+ et ○), une courbe W après chauffage ( ), une courbe Cu après une troisième évaporation (△), une courbe W après nouveau chauffage (□, et enfin une courbe Cu après une quatrième évaporation (□).

Deux remarques s'imposent immédiatement après examen de ces courbes. La première est qu'elles sont très reproductibles, la disper-

sion des points ne dépassant pas 0,02 V en plus ou en moins. La seconde est que la courbe Cu n'est pas superposable à la courbe W, la différence de leurs distances horizontales en haut et en bas étant 0,05 V.

Le tube 91 nous a donné des résultats différents, qui sont représentés sur la figure 15. Il y a encore deux caractéristiques W (+ et ○) dont la seconde correspond à une surface très propre. Ensuite viennent deux courbes Cu (+ et ○) correspondant à deux évaporations consécutives. La courbe suivante appartient à un troisième groupe, Cu′, situé plus à gauche; elle a été obtenue après avoir échauffé la surface précédente pendant 1 minute par un courant de 0,42 A (ce qui donne pour un fil de tungstène de grande longueur une température de 1 000° C environ, mais dans le cas présent une température sensiblement plus basse) (+).

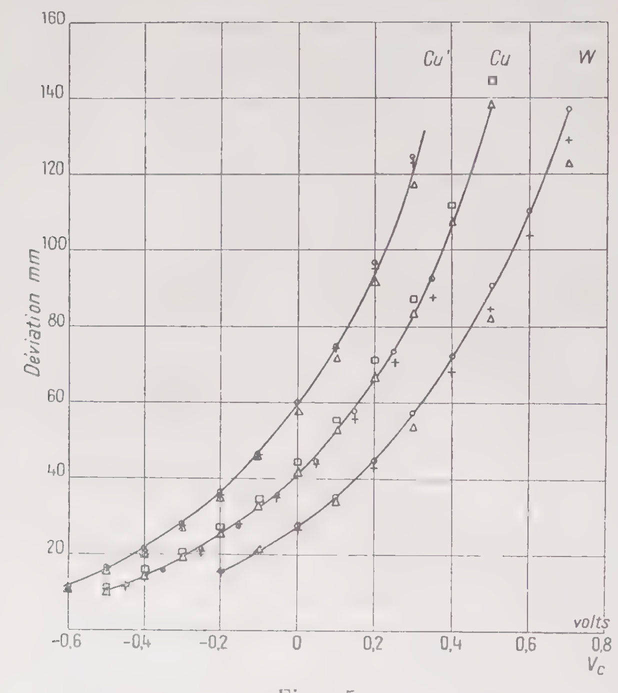


Fig. 15.

Une troisième évaporation de cuivre nous redonne une courbe du groupe Cu (△). Le chauffage du collecteur par un courant de 0,70 A pendant 1 minute donne une courbe appartenant visiblement au

groupe W (⊿). Ensuite vient une courbe Cu produite par une quatrième évaporation (⊿), puis la courbe Cu′ résultant d'un nouveau chauffage à 0,42 A (○), puis une courbe Cu résultant d'une évaporation (□) et enfin une nouvelle courbe Cu′ après chauffage à 0,42 A (△).

Ici encore, les courbes W et Cu ne sont pas superposables : cette déformation pouvant probablement être expliquée par le défaut d'uniformité du dépôt de cuivre, il nous avait paru vraisemblable qu'un chauffage modéré pourrait provoquer la migration du cuivre sur la surface, aboutissant à une répartition plus uniforme ; cette expérience fut tentée et aboutit au résultat imprévu indiqué par les courbes de la figure 15 : le TS moyen est considérablement plus bas pour la surface ainsi traitée que pour la surface originale.

4. — EXAMEN DES RÉSULTATS ET CONCLUSION

Nous estimons que les résultats obtenus par l'emploi de nos tubes à double écran peuvent être considérés comme définitivement acquis, en raison des perfectionnements apportés à la construction des tubes et aux procédés d'évacuation. Nous allons donc examiner ces derniers résultats en détail et indiquer l'interprétation que nous en suggérons ; nous étudierons d'abord ceux fournis par le tube 91, qui nous paraissent être les plus significatifs.

41. L'effet d'un échauffement sur la couche de cuivre. — La variation du TS consécutive à l'échauffement de la couche de cuivre couvrant la surface du collecteur est certainement due à une migration des atomes de cuivre. Celle-ci entraîne une modification de la structure de la couche sous l'une des trois formes suivantes : simple recuit de la couche avec ou sans recristallisation, uniformisation de la couche, ou au contraire rassemblement du cuivre en certains points privilégiés, avec mise à nu de certaines régions de la surface du tungstène. Examinons ces diverses possibilités :

1) Il est certainement possible que les cristaux de cuivre déposés sur le tungstène soient déformés par l'influence de la surface sous-jacente, et un recuit, résultant dans l'obtention d'un réseau sans contraintes, devrait alors produire une variation de travail de sortie. Mais on peut présumer que celle-ci serait beaucoup plus faible que celle observée et, en tous cas, une seconde évaporation devrait provoquer une croissance normale des cristaux existants et le TS de la surface devrait rester inchangé à partir du premier recuit, ce qui n'est pas le cas.

2) Pour la même raison, l'hypothèse de l'uniformisation de la couche de cuivre ne saurait être retenue.

3) La troisième possibilité nous semble être la plus intéressante ; en effet, admettons que la couche initiale de cuivre est plus ou moins uniforme ; si, par suite du chauffage, une partie de la surface du tungstène se trouve découverte, il en résulte une variation du TS moyen ; l'évaporation suivante, couvrant à nouveau ces régions de cuivre, restaurera la surface initiale, donc le TS moyen initial ; ceci correspond effectivement au phénomène observé, et cette troisième explication est presque certainement la bonne (il convient d'ailleurs d'observer qu'une évaporation sélective du cuivre produirait le même effet ; mais elle paraît moins vraisemblable qu'une simple migration, parce que l'énergie nécessaire pour la provoquer est beaucoup plus élevée).

Nous avons d'ailleurs des preuves directes de la migration des atomes de cuivre et de leur rassemblement sur certaines régions privilégiées d'une surface de tungstène. Ashworth (4), utilisant un microscope électronique à émission froide (17), a effectivement observé une telle migration à partir d'une température de 600° C environ. D'autre part, Yoccoz (22), en maintenant pendant un temps assez long (plusieurs heures) à une température comprise entre 300° et 700° C des fils de tungstène couverts par évaporation d'une couche de cuivre, a pu déceler une évolution lente de la surface, mise en évidence par une variation du pouvoir émissif total ; après la fin du traitement, l'examen de la surface du fil au microscope métallographique montre que le cuivre s'est rassemblé en lignes de 4 ou 5 microns d'épaisseur, dont l'arrangement trahit quelque relation avec la symétrie de la surface sous-jacente. A la vérité, les conditions de cette expérience ne correspondent pas exactement à celles des nôtres, le vide étant moins poussé (de l'ordre de 10^{-6} mm.) et la température de traitement plus basse ; elle prouve néanmoins la mobilité des atomes de cuivre sur la surface de tungstène et l'influence de l'orientation de celle-ci.

La surface de cuivre est probablement celle d'un ensemble de microcristaux orientés au hasard, car la différence relative des paramètres cristallins du cuivre (3,60 Å) et du tungstène (3,16 Å) est trop grande pour qu'aucune épitaxie soit possible. Le TS moyen de cette surface, d'après les courbes tracées, est inférieur d'environ 0,18 eV à celui de la surface du tungstène. Après traitement thermique, la surface est formée d'une mosaïque de cuivre et de tungstène, et nous constatons que son travail de sortie moyen est encore inférieur, d'environ 0,15 eV, à celui de la surface initiale de cuivre. Il nous semble légitime d'admettre que le TS moyen de l'ensemble des aires occupées par le cuivre est le même que celui de cette surface initiale ; il s'ensuit que celui des régions de la surface du fil libérées de cuivre doit lui être notablement inférieur ; autrement dit, les faces des cristaux de tungstène qui ont le TS le plus bas sont aussi celles où la migration du

cuivre est la plus facile ou son énergie d'adsorption la plus faible ; le cuivre tend à se rassembler sur les régions de TS plus élevé.

42. La déformation des caractéristiques. — Nous avons remarqué plus haut que les courbes de la figure 15 ne sont pas exactement superposables par translation et que les différences de potentiel de contact observées ne sont qu'approximatives, et nous avons indiqué que la cause en résidait probablement dans l'imparfaite uniformité des couches de cuivre déposées. Voici l'explication que nous proposons. La densité de la couche déposée en un point de la surface est fonction, d'une part de l'abscisse du point le long du fil, d'autre part de l'orientation de la normale à la surface en ce point : pour une abscisse donnée, elle est maximum là où la normale est parallèle au plan des fentes, et atteint son minimum, très faible, aux points où elle lui est perpendiculaire ; le long d'une génératrice, elle est maximum au centre du collecteur et décroît en allant vers ses extrémités. Cette variation de densité le long du fil est certainement sans importance sur les régions de densité élevée, où la couche est de toute façon assez épaisse pour posséder les propriétés du cuivre massif, mais elle peut très bien causer de fortes variations de TS dans les régions où l'on a affaire à des couches minces. Une des conditions essentielles pour que la méthode de la diode puisse être appliquée se trouverait ainsi n'être pas remplie, puisque les surfaces étudiées ne seraient plus macroscopiquement uniformes.

Les différences entre les formes des diverses courbes ne doivent plus alors nous étonner. L'examen de la troisième courbe W (△) nous donne d'ailleurs une indication supplémentaire en faveur de cette hypothèse. Rappelons que cette courbe est caractéristique de la surface après un échauffement par un courant de 0,70 A pendant 1 minute ; la surface avait été soumise auparavant à des échauffements par des courants de 0,30 A et 0,36 A, donnant des courbes se plaçant dans cet ordre entre les courbes Cu et Cu', puis 0,42 A, donnant une courbe Cu', et 0,50 A, donnant encore une courbe appartenant à ce groupe. Le chauffage à une température un peu plus élevée par le courant de 0,70 A (1 650° K pour un fil de longueur infinie au lieu de 1 400° K pour 0,50 A) provoqua l'évaporation du cuivre et le retour à une courbe W ; mais on peut observer que cette courbe n'a pas la même forme que celles obtenues après chauffage à température très élevée ; sa pente générale est plus faible. Or ceci est exactement ce à quoi l'on peut s'attendre par comparaison avec les résultats précédents, car, au cours de ce chauffage par un courant modéré, les extrémités du collecteur ont dû demeurer à une température assez basse pour que le cuivre n'ait pas le temps de s'en évaporer complètement : nous obtenons donc encore une surface non uniforme, mais avec cette fois un excès de cuivre vers les extrémités, au lieu d'un défaut comme dans

le cas des courbes Cu ; la pente de celles-ci étant supérieure à celle des courbes W, si la cause de cette différence est bien celle que nous décrivons, nous devons maintenant trouver une courbe de pente plus faible que celle des courbes W proprement dites : c'est précisément ce que nous observons.

43. L'influence éventuelle de l'orientation du filament collecteur. — Il nous est donc possible d'expliquer entièrement à partir de considérations simples l'ensemble des résultats obtenus avec le tube 91. Si nous considérons maintenant ceux, moins complets, donnés par le tube 89 (fig. 14), ils paraissent à première vue incompatibles avec les précédents, puisqu'ils indiqueraient pour la distance horizontale entre les courbes W et Cu une valeur d'environ 0,43 V. Mais il nous faut remarquer que, de toute façon, nous n'avons sur nos graphiques que deux tronçons de caractéristiques, dont l'étendue est restreinte aux domaines de tensions et de courants dans lesquels les courbes C présentent un maximum utilisable. Ces domaines variant d'un tube à l'autre, et la règle semblant être que les diverses caractéristiques d'un même tube ne sont pas superposables, nous ne devons pas nous étonner de trouver une différence entre les distances horizontales moyennes des courbes W et Cu dans les deux tubes.

Il n'est néanmoins pas certain que la différence considérable observée soit due uniquement à cette cause, et il nous semble tout à fait possible que l'évaporation de cuivre dans le tube 89 ait conduit directement à une surface se rapprochant du type Cu′. Nous avons en effet été amené à admettre que la formation de la surface Cu′ est due au déplacement, sous l'influence d'une élévation de température, des atomes de cuivre, qui abandonnent les régions de la surface du tungstène où leur énergie d'adsorption est la plus faible et leur migration la plus facile ; nous avons également insisté sur le fait que la densité du faisceau d'atomes de cuivre rencontrant la surface du collecteur en un point lors de l'évaporation varie considérablement selon l'orientation de la surface en ce point. Or, on sait depuis les travaux de Cockcroft (8) et des travaux antérieurs que, à une température déterminée, les atomes d'un jet ne forment un dépôt sur une surface que si la densité du jet est supérieure à une certaine valeur critique. Cockcroft a montré que cette densité critique varie beaucoup en fonction de l'état de la surface et est en particulier, dans le cas du cadmium, beaucoup (10 fois) plus faible pour une surface d'argent fraîchement condensée que pour la surface polie, non dégazée, d'un bloc d'argent. Nous pouvons de même affirmer à coup sûr que les densités critiques pour la condensation des faisceaux atomiques de cuivre sur les diverses faces non contaminées d'un cristal de tungstène doivent être différentes, les faces où l'adsorption est la plus forte correspondant aux densités critiques les plus faibles.

L'influence possible de ce phénomène sur la repartition du cuivre autour du filament collecteur est schématisée par la figure 16, qui représente deux cas extrêmes. Dans le premier, les faces où l'adsorption est faible sont orientées vers les fentes et la densité des faisceaux de cuivre y est maximum, supérieure à la densité critique correspondante, et du cuivre s'y condense ; il en est de même pour les faces où la normale est perpendiculaire au plan des fentes : la densité incidente y est faible, mais ce sont des faces à adsorption forte, donc à densité critique faible, et le cuivre s'y dépose également ; la surface est donc

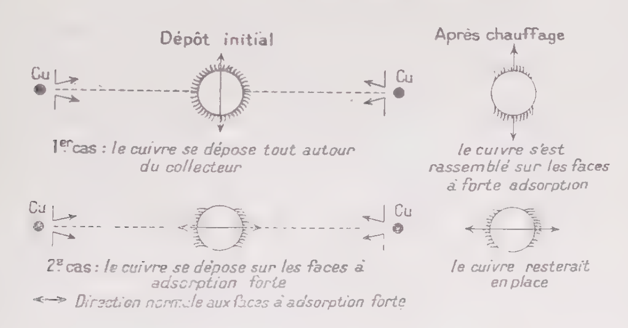


Fig. 16.

entièrement couverte de cuivre (type Cu) et le chauffage provoque le rassemblement du cuivre sur les régions de la deuxième espèce et la formation d'une surface de type Cu'. Dans le second cas, l'orientation du filament est différente, et les régions à forte adsorption font face aux fentes ; le cuivre s'y dépose alors normalement, mais la densité des faisceaux incidents sur les faces d'orientation perpendiculaire est insuffisante pour provoquer la formation d'une couche cohérente ; ainsi, la surface obtenue est telle que les faces à forte adsorption soient couvertes, celles à adsorption faible nues : c'est une surface du type Cu'.

44. Comparaison avec les travaux d'autres chercheurs. — Il est donc possible de concevoir que la DPC mesurée subit des variations considérables, déterminées par les conditions de l'expérience et non pas accidentelles. Il va être très instructif à cet égard de comparer nos résultats avec ceux très récents, obtenus par Anderson (1) (2) et par Mitchell (15).

Anderson a déterminé la différence de potentiel de contact entre des couches de cuivre évaporées sur verre et des couches de baryum superposées aux précédentes ; la valeur qu'il trouve est 1,94 V. Si nous la rapprochons de celle qu'il avait trouvée antérieurement pour

la DPC entre un ruban de tungstène et des couches de baryum déposées sur sa surface, et qui est de 2,13 V, nous en déduisons que la DPC entre le cuivre et le tungstène doit être de 0,19 V (Cu positif). Cette valeur est en accord avec celle (0,18 V) que nous trouvons pour nos surfaces de cuivre plus ou moins uniformes (type Cu), mais cette concordance perd de son intérêt du fait que les surfaces étudiées ne sont pas identiques d'un cas à l'autre : celles de tungstène sont, l'une celle d'un ruban, l'autre celle d'un fil ; celles de baryum sont déposées, l'une sur un ruban de tungstène, l'autre sur verre avec interposition de cuivre.

Mitchell, utilisant un appareil ressemblant quelque peu à celui d'Anderson, mais muni d'un dispositif de focalisation magnétique des électrons, a mesuré la DPC entre la surface d'un ruban de tungstène et celle d'une couche de cuivre déposée sur elle par évaporation. Il a trouvé une DPC de 0,05 V (Cu négatif). Ce résultat paraît inconciliable avec les autres, mais il n'en est rien. En effet, d'après Apker, Taft et Dickey (3), l'orientation des cristaux dans le tungstène laminé est telle qu'un axe [100] soit à peu près normal à la surface. Or les mesures de Nichols (18) sur l'émission thermionique d'un monocristal de tungstène dans diverses directions ont donné pour les régions de la surface d'orientation voisine des plans (100) un TS de 4,56 eV, avec une constante $A = 117$ A cm^{-2} deg^{-2}. Cette valeur élevée de A indique qu'il doit s'agir d'une surface pure et non d'un mélange de facettes ; en négligeant le terme représentant la variation du travail de sortie avec la température, nous pouvons donc affirmer que cette valeur du TS est encore valable, pour les régions considérées, dans les mesures de différence de potentiel de contact, et il est vraisemblable que la surface de tungstène utilisée par Mitchell possédait un TS moyen voisin de 4,56 eV. Or Herring et Nichols (18), analysant les résultats expérimentaux de Nichols, concluent que les propriétés d'un fil monocristallin de tungstène dont l'axe est parallèle à une direction [011] du cristal sont suffisamment bien représentées par celles d'une surface formée d'une mosaïque de domaines de quatre espèces différentes, de TS thermioniques.

$$\varphi_1 = 4,35 \text{ eV}, \quad \varphi_2 = 4,56 \text{ eV}, \quad \varphi_3 = 4,68 \text{ eV}, \quad \varphi_4 = 5,35 \text{ eV},$$

les fractions de la surface occupées par eux étant respectivement

$$f_1 = 0,089, \quad f_2 = 0,254, \quad f_3 = 0,343, \quad f_4 = 0,352.$$

Le TS de la surface étudiée par Mitchell figurerait donc parmi les plus bas mesurés sur un fil. Comme nous avons conclu plus haut que les aires mises à nu par le retrait du cuivre sont celles ayant les TS les plus bas, et que celui de la couche de cuivre est supérieur au leur, il

s'ensuit que le résultat de Mitchell est qualitativement en plein accord avec les nôtres.

Par contre, si nous rapprochons les diverses valeurs numériques, nous constatons que, même compte tenu des erreurs expérimentales, le remplacement d'une fraction $f_2 = 0{,}25$ de la surface de cuivre par une surface de tungstène de TS plus petit de 0,05 eV ne saurait expliquer l'abaissement global de 0,15 eV observé ; même si l'on admet que la fraction $f_1 = 0{,}09$ subit le même sort, son TS étant abaissé de 0,26 eV, l'abaissement moyen calculé n'est encore que 0,05 eV. Il semblerait donc que la surface étudiée par Mitchell n'était pas une surface (100) pure, mais contenait une fraction appréciable de facettes de TS beaucoup plus élevés ; son travail de sortie moyen serait alors supérieur à 4,56 eV, et la DPC entre la surface de cuivre et les faces (100) du tungstène serait supérieure d'autant à 0,05 V. Le manque d'autres données précises nous empêche d'aller plus loin dans la voie de l'interprétation numérique des résultats, mais nous pouvons encore remarquer que cette hypothèse nous conduit à admettre pour le cuivre un travail de sortie moyen supérieur à 4,56 + 0,05 = 4,61 eV ; ce résultat est en accord avec celui de Blanc-Lapierre (5) qui, travaillant apparemment dans de bonnes conditions de vide, trouva pour le TS moyen photoélectrique du cuivre 4,64 eV, indiquant pour les mesures de différences de potentiel de contact un travail de sortie moyen nécessairement plus élevé (7).

45. Conclusion. — A la suite d'une tentative d'application d'une méthode, apparemment éprouvée, de mesure des différences de potentiel de contact, nous avons été amené à approfondir l'étude des conditions de son emploi.

Nous avons développé à notre usage, et parallèlement aux études menées dans d'autres laboratoires, une technique des vides très élevés, dont nous avons indiqué les éléments pratiques.

La méthode choisie fait appel à des électrons libres ; la nécessité de soustraire les électrodes aux actions électrostatiques de l'extérieur et d'empêcher les électrons de quitter leur voisinage nous est apparue clairement ; nous sommes parvenu à construire un appareil comportant un double système d'écrans satisfaisant rigoureusement aux conditions requises et permettant d'autre part la déposition d'un métal par condensation de jets atomiques sur l'une des électrodes, formée d'un fil fin de tungstène, exclusivement.

Les conditions nécessaires au fonctionnement théoriquement parfait du dispositif se trouvant alors remplies, nous avons pu mettre en évidence diverses anomalies, consistant dans des déformations de courbes caractéristiques et une apparente dispersion des résultats numériques ; nous avons également observé un changement important du travail de sortie électronique d'une surface de tungstène couverte

d'une couche de cuivre, provoqué par un chauffage à température modérée. Nous avons pu interpréter toutes ces observations et montrer que ces effets sont dus, d'une part à la structure mosaïque de la surface du tungstène, d'autre part au manque d'uniformité du dépôt de cuivre.

Il a été reconnu seulement à une date récente qu'il n'existe pas *un* travail de sortie pour chaque métal, mais que le résultat obtenu est très variable selon la texture de l'échantillon et la méthode employée pour la mesure. La comparaison des résultats récemment obtenus par deux autres chercheurs avec les nôtres illustre cette notion ; les écarts constatés concordent bien avec ceux que nous pouvons prévoir et évaluer à partir des données dont nous disposons.

Nous espérons avoir contribué à guider les recherches ultérieures en mettant en lumière les difficultés auxquelles on doit s'attendre à se heurter lorsqu'on tente de mesurer des différences de potentiel de contact ou des travaux de sortie, et en montrant quelle prudence extrême s'impose dans l'interprétation des résultats obtenus.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique H. H. Wills de l'Université de Bristol ; nous sommes heureux de pouvoir adresser ici nos vifs remerciements à MM. les Professeurs A. M. Tyndall, F. R. S. et N. F. Mott, F. R. S., directeurs du Laboratoire, pour l'accueil qu'ils nous y ont réservé et le bienveillant intérêt avec lequel ils ont suivi nos travaux, ainsi qu'au Dr. J. W. Mitchell, pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

M. le Professeur Y. Rocard s'est intéressé de manière suivie à notre activité pendant notre séjour en Angleterre ; il a bien voulu, à notre retour, nous accueillir au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure et nous donner les moyens de procéder à la mise au point finale de notre travail. C'est pour nous un agréable devoir de lui exprimer ici notre reconnaissance.

Laboratoire de Physique
de l'Ecole Normale Supérieure, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

1. Anderson (P. A.). — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 958.
2. Anderson (P. A.). — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 388.
3. Apker (L.), Taft (E.), Dickey (J.). — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 46.
4. Ashworth (F.). — *Advances in Electronics*, 1951, **3**, 1.
5. Blanc-Lapierre (A.). — *Comptes Rendus*, 1942, **215**, 321.
6. Bosworth (R. C. L.), Rideal (E. K.). — *Proc. Roy. Soc.* A, 1937, **162**, 1.

7. Bourion (R.). — *Journal de Physique*, 1951, **12**, 930.
8. Cockcroft (J. D.). — *Proc. Roy. Soc.* A, 1928, **119**, 293.
9. Copeland (P. L.). — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 625.
10. Copeland (P. L.), Carne (G. G.). — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 635.
11. Dushman (S.). — *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, New York, 1949.
12. Hansen (M.). — *Aufbau der Zweistofflegierungen*, Berlin, 1936.
13. Langmuir (D. B.). — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 428.
14. Leo (W.). — *Ann. der Phys.*, 1931, **9**, 347.
15. Mitchell (E. W. J.), Mitchell (J. W.). — *Proc. Roy. Soc.* A, 1951, **210**, 70.
16. Morse (R. S.), Bowie (R. M.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1940, **11**, 91.
17. Müller (E. W.). — *Z. Phys.*, 1949, **126**, 642.
18. Nichols (M. H.). — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 297; Herring (C.), Nichols (M. H.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 185.
19. Nottingham (W. B.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 311.
20. Powell (C. F.), Mercer (R. L.). — *Phil. Trans.* A, 1935, **235**, 101.
21. Reimann (A. L.). — *Phil. Mag.*, 1935, **20**, 594.
22. Yoccoz (J.). — Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1951.

LA CONVERSION INTERNE : ÉTUDE DE QUELQUES ÉTATS EXCITÉS DES NOYAUX LOURDS PAR LEUR RAYONNEMENT DE CONVERSION [1]

Par J. TEILLAC

SOMMAIRE. — On recherche à l'aide de l'appareil Wilson à basse pression les rayonnements de nature électronique dont l'énergie est inférieure à 100 kev de $MsTh_1$, Ac, Pa, Io. Pour $MsTh_1$ et Ac, ces rayonnements sont dus à la conversion de rayonnement γ d'environ 30 et 37 kev respectivement ; le spectre β n'a pu être décelé. On précise l'analogie avec RaD.

Pour Pa on met en évidence trois raies nouvelles dues à la conversion de γ de 44 et 66 kev en excellent accord avec les données de la structure fine α.

Le rayonnement de conversion de Io est principalement dû à la conversion du rayonnement γ de 68 kev.

Par la méthode d'imprégnation des émulsions nucléaires sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons, on recherche les rayonnements de conversion des émetteurs α : U_{II}, ^{239}Pu, Io. De cette étude il résulte que U_{II} doit présenter une raie de structure fine à environ 55 kev du niveau fondamental d'intensité environ 30 o/o. Pour ^{239}Pu le rayonnement électronique résulte en grande partie de la désexcitation du niveau de 50 kev de ^{235}U.

La recherche du nombre d'électrons de conversion a fait l'objet d'une étude spéciale par la méthode des compteurs en coïncidences : un accord satisfaisant est obtenu avec les différents résultats expérimentaux obtenus à partir de l'étude des rayonnements γ et L de la structure fine α.

Enfin, on compare les différents coefficients de conversion actuellement

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 4 juin 1951 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

connus aux calculs théoriques ; sur la base des hypothèses préconisées par Weisskopf, il est en général possible de déterminer la nature et la polarité du rayonnement émis. On remarque ainsi quelques transitions intéressantes à étudier expérimentalement.

INTRODUCTION

La conversion interne est une des manifestations essentielles de l'interaction entre le noyau et son cortège électronique. On sait en effet qu'un noyau, dans un état excité, peut évoluer vers un état d'énergie plus faible en cédant directement son énergie à un électron périphérique (1).

Actuellement on utilise la conversion interne comme moyen d'investigation des caractéristiques des niveaux excités (énergie, spin, parité). Ces caractéristiques peuvent également être obtenues par d'autres méthodes (corrélation angulaire, étude de la polarisation des rayonnements γ, analyse des spectres β ou des réactions nucléaires, etc.) mais en dehors de quelques cas particuliers toutes ces possibilités ne peuvent être utilisées concurremment. C'est surtout pour les noyaux lourds et de faibles énergies d'excitation que le phénomène de conversion interne prend une importance très grande. On peut en effet montrer que, sans faire aucune hypothèse sur les mouvements des charges à l'intérieur du noyau, celui-ci se comporte comme un multipole d'ordre l dans une transition γ entre deux états excités. L'interaction noyau-cortège étant principalement de nature électrostatique, au moins dans le cas des radiations électriques, la conversion interne sera proportionnelle à la probabilité de présence des électrons périphériques dans le champ multipolaire. C'est donc pour les Z élevés, pour lesquels les électrons sont en moyenne plus resserrés autour du noyau qu'on doit s'attendre à une forte conversion.

Il est d'autre part intéressant d'insister sur la contribution que peut apporter l'étude de la conversion à la recherche des dipoles électriques. L'émission dipolaire électrique est directement liée à la structure du noyau : alors que le modèle de la goutte liquide l'exclut, le modèle des particules indépendantes ne l'interdit pas, mais des forces d'échange ou un fort couplage neutron-proton en diminuent beaucoup la probabilité, comme l'a rappelé récemment M. Weisskopf. Or, en raison de la vie moyenne très courte de ces états excités l'étude directe

(1) Il y a là une certaine analogie avec l'effet Auger.

de la période en est très difficile, et la mesure du coefficient de conversion devient importante.

En outre, l'étude de la conversion dans la couche L et plus particulièrement dans les sous-niveaux L_I, L_{II}, L_{III} apportera probablement des résultats intéressants sur le cortège électronique. C'est aussi pour les Z élevés et lorsque l'énergie de la transition est inférieure à l'énergie de liaison de la couche K que cette étude est la plus favorable. Or les noyaux lourds dans lesquels on peut facilement étudier les phénomènes secondaires liés à la conversion (rayonnement L, effet Auger, etc...) présentent souvent de tels états excités.

Notre travail expérimental a surtout porté sur l'étude des électrons de conversion des transitions γ converties seulement dans les couches L, M, ... l'exposé des méthodes utilisées et des résultats obtenus fait l'objet des chapitres II, III et IV.

Nous avons pensé de plus qu'il était utile de rassembler les résultats théoriques et expérimentaux concernant la conversion interne et de les comparer. Il nous semble que cette confrontation n'a pas encore été entreprise systématiquement. D'ailleurs ce n'est que tout récemment que les calculs exacts ont pu être réalisés. Le chapitre premier résume les principaux points théoriques et le chapitre V est consacré aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE PREMIER

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA CONVERSION INTERNE

Les périodes de désexcitation des noyaux varient entre 10^{-13} sec. et quelques mois [1]. Les états excités dont la période est supérieure à 10^{-9} sec. sont dits « métastables » mais il est bien évident que cette séparation est tout à fait arbitraire et liée aux possibilités expérimentales actuelles. Du point de vue de la conversion interne, en particulier, les résultats sont également valables dans les deux cas.

[1] La limite inférieure $\approx 10^{-13}$ sec. est supérieure au temps mis par l'atome pour réarranger son cortège de sorte que c'est toujours l'atome final qui intervient dans la conversion lorsque celle-ci suit une désintégration.

I. Définitions. — On connaît la relation fondamentale $h\omega = \varepsilon_i - \varepsilon_j$ qui lie la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ d'un rayon γ à la différence d'énergie des niveaux initial et final. Dans le cas de la conversion interne on ajoutera les relations :

$$E_1 = h\omega - E_K \qquad E_2 = h\omega - E_{L_1} \ldots$$

qui donnent l'énergie E_1, E_2, etc., des électrons extraits des différentes couches K, L_I, etc... Ainsi du point de vue de la conservation de l'énergie tout se passe comme si l'éjection de l'électron extra-nucléaire était due à un effet photo-électrique interne. J. Thibaud [T I], M. Frilley [F I] et M. Valadares [V I], ont vérifié la conservation de l'énergie (M. Valadares avec une précision de 2 o/oo).

Cependant aujourd'hui cette représentation ne paraît pas satisfaisante :

— la probabilité d'effet photo-électrique ne correspond pas à celle observée pour les électrons éjectés ; on peut d'ailleurs illustrer ce fait en remarquant que deux rayonnements γ d'énergie voisine ont des effets photo-électriques comparables sur un même radiateur, mais qu'ils peuvent se comporter très différemment du point de vue conversion interne ;

— la conversion ne conduit pas à une réduction des transitions γ (au moins en première approximation) mais à une augmentation du nombre des désexcitations.

On est ainsi conduit à penser qu'il y a interaction directe entre le noyau et le cortège électronique.

Pour comparer les probabilités calculées à celles obtenues expérimentalement nous introduirons les notations suivantes :

$$\alpha_K = \frac{N_{eK}}{N_\gamma} \qquad \alpha_{L_I} = \frac{N_{eL_I}}{N_\gamma}$$

$$\alpha = \frac{N_e}{N_\gamma} = \alpha_K + \alpha_{L_I} + \ldots$$

N_{eK}, N_{eL_I}, nombre d'électrons de conservation extraits des couches K, L_I... ;

N nombre de photons émis ;

α_K, α_{L_I} étant les « coefficients de conversion interne partiels » relatifs aux couches K, L_I..., et α le coefficient de conversion interne. α est ainsi défini comme le rapport des probabilités de deux processus différents entrant en compétition.

II. Calcul des coefficients de conversion interne. — Dans ces calculs on cherche à évaluer la probabilité P_e d'éjection d'un électron des couches K, L_I, L_{II}, etc., sous l'influence de la perturbation électromagnétique créée par un multipole situé dans le noyau.

L'intérêt essentiel du calcul de cette probabilité est que le rapport $\alpha = \frac{P_e}{P_\gamma}$ où P_γ est la probabilité d'émission d'un photon, est indépendant de la structure du noyau. P_γ est, en effet, proportionnel à $| Q_l^m |^2$ pour un rayonnement électrique et à $| M_l^m |^2$ pour un rayonnement magnétique, Q_l^m et M_l^m étant les moments multipolaires électrique et magnétique d'ordre l du système radiant. De même P_e se décompose en un produit de la forme $| Q_l^m |^2 | f |^2$ pour un rayonnement électrique, $| f |^2$ étant une fonction qui ne dépend que de l, de la nature du rayonnement, de l'énergie de la transition et des fonctions d'onde de l'électron.

Le calcul de α a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Il ne présente pas de difficulté théorique ; cependant l'évaluation numérique devient rapidement inextricable notamment lorsque l croît ; les différents auteurs ont donc été conduits à effectuer de nombreuses approximations.

Nous nous bornerons à rappeler les résultats essentiels et à quelques remarques.

Principe du calcul. — Un noyau dans un état excité, supposé dépouillé de son cortège aura une probabilité de désexcitation qu'on peut estimer à l'aide des calculs précédents. On peut prévoir que la présence du cortège va introduire deux effets supplémentaires.

Un effet photo-électrique interne dû à ce qu'un photon émis par le noyau a une probabilité d'éjecter un électron des couches extérieures de l'atome. Cet effet va réduire d'autant le nombre de γ sortant de l'atome, nous verrons qu'il est négligeable en première approximation.

La présence d'électrons dans le champ du multipole notamment dans la « zone proche » va induire des transitions analogues à l'effet Auger où le noyau cède directement son énergie à un électron du cortège. Cet effet ne réduira pas la probabilité d'émission du photon par le noyau.

En réalité, du point de vue théorique, on peut montrer que ces deux effets ne doivent pas être séparés et que la formule :

$$N_e = \frac{2\pi}{h} \left| \int \psi_f^* (V + \vec{\alpha}\,\vec{A}) \psi_i d\tau \right|^2$$

représente correctement l'ensemble des deux phénomènes où N_e est le nombre d'électrons éjectés.

V et $\vec{A}$ sont les potentiels scalaire et vecteur du champ multipolaire.

Cependant, ces deux effets sont d'importance très inégale, le premier étant, en général, négligeable. Taylor et Mott [T2] ont montré que l'interaction directe est prépondérante dans la zone proche du noyau, la contribution la plus importante étant donnée lorsqu'on calcule l'intégrale ci-dessus jusqu'à une distance $R = \frac{\lambda}{2}$ (λ = longueur d'onde de la radiation émise) et lorsqu'on prend pour potentiel d'interaction la partie scalaire V, qui correspond à l'interaction électrostatique coulombienne.

D'autre part, il ressort encore des calculs de Taylor et Mott que le nombre de photons émis par le système noyau + cortège ne diffère pas sensiblement ($\leqslant$ 1 o/o) du nombre de photons émis par le noyau nu. Ces calculs n'ont jamais été repris et il semblerait qu'il soit intéressant de vérifier si cet accord se maintient pour des transitions de faible énergie lorsque le coefficient de conversion interne est particulièrement grand.

Les formules fondamentales permettant de calculer N_e ont été établies par Hulme, Mott, Oppenheimer, Taylor dès 1936 [H1]. Ces auteurs ont employé pour décrire l'électron la fonction d'onde de Dirac. Les seules approximations effectuées sont :

1° L'emploi pour l'électron d'un potentiel de la forme $\frac{Ze}{r}$; on néglige ainsi l'effet d'écran. Récemment Reitz [R1] a étudié l'erreur ainsi introduite. Il ressort de ses travaux que la correction est faible même pour des énergies aussi basses que 200 kev, l'erreur ne dépassant pas probablement 15 o/o.

2° L'intégration des fonctions est poussée jusqu'à l'origine du multipole supposé ponctuel, or, il est vraisemblable que le champ à l'intérieur du noyau n'a plus la forme décrite par les équations valables à l'extérieur du noyau. Cependant il a été estimé que cette approximation n'entraîne pas une erreur plus grande que $\frac{R}{\lambda}$ au moins pour les rayonnements électriques [H1] (R étant le rayon du noyau et λ la longueur d'onde de la radiation émise). Mais cette erreur peut être plus grande pour une radiation magnétique ou lorsque $l = 0$.

Il n'existe aucune règle simple quantitative relative aux coefficients de conversion interne. On peut cependant déduire des calculs théoriques que le coefficient de conversion interne est d'autant plus grand :

— que Z est élevé ;

— que l est grand (pour une même valeur de l il est plus grand pour le rayonnement magnétique que pour le rayonnement électrique) ;

— que l'énergie de la transition est faible.

Les deux premières règles se justifient grossièrement si on admet que le transfert direct de l'énergie d'excitation du noyau à un électron du cortège se fait dans la zone proche (on sait que ce transfert direct

représente la partie prépondérante de l'interaction totale). Or, d'une part, la probabilité de présence d'électrons du cortège dans la zone proche est d'autant plus grande que Z est élevé, et, d'autre part, dans cette zone le champ d'un multipole d'ordre l varie comme $\frac{1}{R^{l+1}}$.

Conversion dans la couche K. — Les calculs ont d'abord été effectués pour E(1), M(1) et E(2) [1] pour $Z = 84$. [H1], [G1].

Lorsque Z est inférieur à 70 et que l'énergie de la transition n'est pas très grande on peut utiliser des fonctions d'ondes non relativistes pour les multipoles électriques [H2], [D1], [H3].

Ces calculs sont valables surtout pour $Z = 40$ et pour des énergies $\geqslant 150$ kev ; les erreurs peuvent rapidement atteindre 70 o/o si on s'écarte du domaine $30 < Z < 50$ comme le signalent Axel et Dancoff [A1].

La conversion magnétique donne toujours lieu à des calculs relativistes. Dancoff et Morrison [D1] ont, en effet, remarqué que l'éjection d'un électron dans un état *s* (électron K ou L_I pour lequel le moment orbital est nul) pour un rayonnement magnétique était un effet relativiste dépendant du spin [2]. Drell [D2] a donné les rapports des coefficients de conversion interne entre des rayonnements $E(l+1)$ et $M(l)$. Cependant Axel et Dancoff [A1] estiment que ces rapports peuvent être trop faibles d'un facteur ~ 3.

Nous terminerons en rappelant que dans le cadre non relativiste et lorsque l'énergie de liaison de la couche K est petite devant celle de l'électron éjecté (approximation de Born) des formules simples ont été proposées [D1]. Cependant, nous pensons que leur domaine de validité est tellement restreint qu'elles ne présentent pas d'intérêt pratique. Actuellement Rose et ses collaborateurs [R2] ont entrepris sur les bases des formules de Hulme les calculs exacts des coefficients de conversion. Ces auteurs ont déjà obtenu les coefficients de conversion pour la couche K pour des énergies comprises entre 150 kev et 2,5 Mev et pour toutes les valeurs de Z pour des rayonnements multipolaires d'ordre 1 à 5, magnétiques et électriques. Les courbes que nous avons tracées pour la courbe K ont été extraites de ces calculs.

Conversion dans la couche L. — Les calculs portent presque exclusivement sur la sous-couche L_I. Il semble, en effet, que dans bien des cas on puisse négliger la conversion dans les sous-couches L_{II} et L_{III}. Cependant, Rosenblum et Valadares [R3] ont récemment attiré

(1) Nous appellerons $E(l)$ et $M(l)$ les rayonnements 2^l polaire électrique et magnétique.

(2) Physiquement ce phénomène est lié au fait que pour un rayonnement multipolaire magnétique le potentiel vecteur, donc la force qui s'exerce sur l'électron est perpendiculaire au rayon vecteur et ne peut éjecter un électron dans un état *s*.

l'attention sur le fait que certains rayonnements de faible énergie, déduits des analyses des spectres magnétiques des électrons de conversion, paraissaient présenter une raie de conversion L_{III} d'intensité comparable à la raie L_I. Une étude théorique du rapport $\frac{N_{e_{L_{III}}}}{N_{e_{L_I}}}$ pourrait peut-être expliquer cette anomalie apparente et devrait apporter des informations intéressantes soit sur la nature du rayonnement, soit sur le mode d'interaction entre le noyau et le cortège. Tralli et Lowen [T3] ont d'ailleurs déjà montré que pour les rayonnements magnétiques d'ordre polaire assez élevé ($l = 3$, 4 ou 5) le rapport des coefficients de conversion interne dans les couches L_{III} et L_I pouvait même être plus grand que l'unité. Ces calculs ne sont pas relativistes et sont valables pour $Z < 35$ et pour des énergies peu élevées ; les courbes doivent être utilisées avec beaucoup de prudence et ne donnent probablement que l'allure générale du phénomène.

Fisk [F2] a le premier publié des courbes donnant le coefficient de conversion dans la couche L_I pour le dipole et le quadripole électrique et pour des Z élevés. Cependant, il semble que ces valeurs soient entachées d'erreurs considérables dues à l'emploi de formules approchées. Les coefficients calculés par Ratier [R4] sont beaucoup plus grands. Hebb et Nelson [H3] ont effectué les calculs pour les différents ordres multipolaires électriques dans le cadre de la théorie non relativiste et pour des $Z < 35$. Les résultats sont sujets aux mêmes remarques que ceux relatifs à la couche K : ils ne doivent être appliqués qu'au voisinage des valeurs pour lesquels ils ont été calculés.

Récemment Gellman, Griffith et Stanley [G2] ont entrepris un calcul sur la base des formules exactes relativistes. Seul le fait de négliger l'effet d'écran et d'intégrer les fonctions jusqu'à l'origine peut introduire des erreurs qu'on peut négliger en première approximation. Nous reproduisons les courbes relatives à α_{L_I} pour le dipole et quadripole électrique et le dipole magnétique pour $Z = 90$, 84, 49 telles qu'elles ont été établies par ces auteurs.

Les rapports : $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$, $\frac{\alpha_L}{\alpha_M}$, $\frac{\beta_K}{\beta_L}$. — Hebb et Nelson [H3] ont montré que dans le cadre de la théorie non relativiste et en négligeant l'effet d'écran le rapport $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$ dépendait essentiellement de $\frac{E}{Z}$. Or, du point de vue expérimental la détermination de $\frac{\alpha_K}{\alpha_{L_I}} = \frac{N_{e_K}}{N_{e_{L_I}}}$ (N_{e_K} et $N_{e_{L_I}}$ étant le nombre d'électrons extraits des couches K et L_I) est généralement plus aisée que la détermination de α_K ou de α_{L_I}. Comme, de plus, $\frac{\alpha_{L_I}}{\alpha_K}$ dépend assez peu de Z, Hebb et Nelson ont donné des courbes des valeurs de

ce rapport en fonction de $\frac{Z^2}{E}$. Les auteurs insistent cependant sur le fait que ces courbes strictement valables pour $Z = 35$ peuvent être appliquées dans le domaine $25 < Z < 50$ avec des erreurs $\sim$ de 10 à 20 o/o.

Lowen et Tralli [T3] ont donné des courbes semblables pour les rayonnements multipolaires magnétiques.

Les rapports $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$ et $\frac{\alpha_L}{\alpha_M}$ pour les rayonnements multipolaires électriques pour $Z = 50$ et $Z = 70$ ont été estimés par Ratier [R4].

Les transitions $0 \rightarrow 0$. — Le moment angulaire des états initial et final étant nul, la seule valeur possible pour l est $l = 0$. Il ne peut donc y avoir émission de photons. Théoriquement on voit que pour $l = 0$ les moments multipolaires du système radiant sont identiquement nuls. On peut penser, de plus, que la probabilité d'émission d'électrons de conversion est également nulle puisqu'elle est proportionnelle aux moments multipolaires. En réalité, lorsqu'on effectue le calcul de cette probabilité on suppose la source rayonnante ponctuelle et on écrit :

$$N_e = \frac{2\pi}{h} \left| \int \psi_f^*(V + \alpha A)\psi_i d\tau \right| ;$$

nous avons dit, d'autre part, que l'intégration jusqu'à l'origine introduisait pour les distances $r_i < R$ ($R =$ rayon du noyau) une erreur négligeable pour $l \neq 0$ comme l'ont montré Hulme et al. [H1]. C'est cette interaction qui joue dans les transitions $0 \rightarrow 0$ le rôle fondamental. La probabilité d'expulsion d'un électron périphérique sera donc proportionnelle à sa probabilité de présence dans le noyau [F3].

Par contre, puisqu'il n'y a pas de changement de parité pour l'électron éjecté, la désexcitation des transitions $0 \rightarrow 0$ par émission d'électron de conversion ne pourra se faire que si les états ont même parité.

M. Weisskopf [V2] donne pour probabilité de transition $0 \rightarrow 0$ par émission d'électrons de conversion (s'il n'y a pas de changement de parité) :

$$P_{0 \rightarrow 0} \cong 1{,}5 Z^3 \left(\frac{\Delta E}{mc^2}\right)^{\frac{1}{2}} 10^4 \ \text{sec}^{-1}.$$

Lorsque les états initial et final ont des parités différentes, même l'émission d'électrons de conversion est interdite. La désexcitation ne peut se faire que par un processus du second ordre :

1° émission de deux photons ;
2° émission de deux électrons de conversion ;
3° émission d'un photon et d'un électron de conversion.

Sachs [S1] a calculé les probabilités des processus 1 et 2, et Goldberger [G3] la probabilité du processus 3.

Les photons ou les électrons de conversion ne seraient pas monocinétiques mais leur énergie pourrait prendre n'importe quelle valeur entre 0 et l'énergie totale de la transition. La répartition énergétique aurait l'allure d'un spectre continu. Du point de vue expérimental on ne connaît avec certitude aucune transition $0 \rightarrow 0$ avec changement de parité ; cependant il se pourrait que la désexcitation de ^{192}Ir de période 1,5 mm. présente un spectre continu correspondant au processus 1 ou 3 [G4].

II. — PHÉNOMÈNES SECONDAIRES LIÉS A LA CONVERSION INTERNE

Lorsqu'un électron extra-nucléaire a été extrait d'une couche il se produit un réarrangement du cortège. Ce réarrangement se manifeste par l'émission d'un photon X ou d'un électron secondaire dû à la conversion de ce rayon X (effet Auger).

Appelons N_{eK} le nombre d'électrons extraits par seconde de la couche K par exemple, et désignons par N_{xK} le nombre de photons X produits par seconde lorsque la place vacante laissée sur la couche K est occupée par un électron plus extérieur avec émission d'un rayonnement K, et par N_{AK} le nombre d'électrons Auger dus au transfert de cette énergie de réarrangement à un électron moins lié. On a évidemment $N_{eK} = N_{xK} + N_{AK}$.

En fait, ce qu'il est intéressant de connaître c'est le rapport $\frac{N_{xK}}{N_{AK}}$ ou ce qui revient au même $W_K = \frac{N_{xk}}{N_{eK}}$ qu'on a l'habitude de considérer et qu'on désigne sous le nom de rendement de fluorescence relatif à la couche K (En radio activité les quantités N_{eK} et N_{xK} sont, en général, plus faciles à mesurer que N_{AK}).

De même on peut définir un rendement de fluorescence relatif à la courbe L : $W_L = \frac{N_{xL}}{N_{eL}}$. En réalité, la couche L étant formée de trois sous-couches L_I, L_{II}, L_{III}, il est nécessaire de définir trois rendements de fluorescence W_{L_I}, $W_{L_{II}}$, $W_{L_{III}}$, le rendement W_L étant la moyenne pondérée de ces trois coefficients. Nous n'entrerons pas dans le détail et nous considérerons toujours le rendement global W_L.

Du point de vue de la conversion interne il est très intéressant de remarquer qu'on peut à partir de la mesure du nombre N_{xK} de photons X émis lorsque la place vacante de la couche K devient occupée, remonter au nombre N_{ek} si on connaît W_k. On a ainsi un nouveau

moyen de déterminer le nombre d'électrons de conversion extrait de la couche K, ce nombre est précisément égal N_{ek}. Il en est de même pour la couche L. Nous devons cependant ajouter une remarque importante au sujet de W_L ; nous avons dit plus haut que W_L était une moyenne pondérée des trois rendements relatifs aux trois sous-niveaux. En général, ce rendement est mesuré en excitant la couche L par un rayonnement extérieur à l'atome ; dans le phénomène de conversion interne au contraire le rayonnement qui excite les différentes couches vient du noyau et les probabilités d'excitation des trois sous-niveaux de la couche L sont très différentes dans les deux cas, par conversion interne on a, en effet, pour probabilités relatives d'excitation des couches L_I, L_{II}, L_{III} : 90, 8, 2 alors que par bombardement extérieur elles sont 22, 23, 55. Puisque, d'autre part, les rendements partiels W_{L_I}, $W_{L_{II}}$, $W_{L_{III}}$ sont aussi très différents, le rendement global W_L global déterminé par bombardement n'est pas le même que celui obtenu par conversion interne. Cependant l'écart auquel on pourrait s'attendre est fortement diminué par des transitions $L_I \rightarrow L_{II}$, L_{III} suivant l'hypothèse de Coster et Kroenig. Tous ces phénomènes ont été notamment étudiés par M. Valadares [S2].

CHAPITRE II

PRINCIPALES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

Notre travail expérimental a été orienté vers l'étude des électrons de basse énergie ($<$ 100 kev). Il comprend deux parties principales :

— l'une relative aux rayons β et aux électrons de conversion émis dans les transitions :

$$\text{Ac} \rightarrow \text{RdAc et MsTh}_1 \rightarrow \text{MsTh}_2 \text{ (chap. III) ;}$$

— l'autre relative aux électrons de conversion accompagnant la désexcitation des niveaux nucléaires après émission α :

$$\text{I}_0 \rightarrow \text{Ra, RTh} \rightarrow \text{ThX, Pa} \rightarrow \text{Ac, } ^{239}\text{Pu} \rightarrow {}^{235}\text{U, } ^{234}\text{U} \rightarrow \text{I}_0 \text{ (chap. IV).}$$

Nous avons principalement utilisé l'appareil Wilson à basse pression et les émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons. Nous exposerons sommairement dans ce chapitre les différentes possibilités et les limites de ces méthodes.

Au cours de l'étude du nombre d'électrons de conversion par désintégration dans la transition $I_0 \rightarrow$ Ra nous avons été amené à construire un système de deux compteurs travaillant en coïncidences.

I. — Appareil Wilson à basse pression.

I. Possibilités de l'appareil Wilson pour l'étude des électrons de très basse énergie. — L'étude des électrons très mous est difficile en raison, notamment, de leur parcours très petit dans la matière, or, des problèmes importants sont liés à cette étude : début des spectres, rayonnements de conversion de faible énergie... Parmi les radioéléments naturels, par exemple, on connaît trois transitions β de faible énergie (Ac → RdAc, $MsTh_1$ → $MsTh_2$, RaD → RaE) pour lesquelles on n'a pas pu mettre en évidence d'une manière certaine le spectre correspondant. L'observation est rendue encore plus délicate par la croissance des dérivés.

L'appareil Wilson présente, à cet égard, sur les autres méthodes trois avantages principaux :

— Utilisation de quantité de radioéléments très faible (beaucoup plus faible que pour la spectrographie β par exemple).

— Observation de la première détente en temps relativement court après la fin de la purification en dérivés (généralement 5 minutes).

— Observation directe d'électrons d'énergie aussi faible que 5 kev environ.

II. Appareil utilisé. — 1° *Conditions de fonctionnement.* — Nous avons employé l'appareil à pression variable construit par F. Joliot [J1]. La pression dans la chambre, avant la détente peut être fixée à une valeur quelconque entre la pression atmosphérique et la tension de vapeur du mélange utilisé dans la chambre. Pratiquement nous n'avons jamais fait de détente avec une pression initiale inférieure à 10 cm. de mercure.

L'atmosphère était constituée par de l'azote et de la vapeur d'eau à saturation.

2° *Eclairage de la chambre.* — Sur la proposition de M. Laporte et en collaboration avec lui, nous avons mis au point un dispositif d'éclairage utilisant les lampes à éclair [L1].

Nous avons constaté que l'emploi d'une décharge de condensateurs dans un tube rempli de xénon à 8 cm. de pression (en un temps de l'ordre de 10^{-4} sec.) et emmagasinant une énergie d'environ 250 joules était suffisante pour obtenir de bons clichés. Nous avons utilisé d'une manière courante 20 μF chargé sous 5 000 volts.

III. Mesures. — La détermination de l'énergie des électrons a été faite par la mesure de leur « parcours projeté » sur le plan horizontal (Il est impossible d'utiliser un champ magnétique pour des électrons d'énergie inférieure à 100 kev, la diffusion par le gaz de la chambre étant trop considérable). L'évaluation de l'énergie par ce procédé est

d'ailleurs imprécise (erreur pouvant atteindre 20 o/o), on effectue en effet les opérations suivantes :

— mesure du parcours projeté sur la projection du cliché en vraie grandeur ;

— le parcours moyen vrai est déduit de la relation :

$$\frac{\text{parcours projeté}}{\text{parcours moyen vrai}} = 0,82$$

de Tsien, Marty, Dreyfus [T4] ;

— la courbe parcours-énergie (fig. 1) fournit alors l'énergie.

Dans le cas d'un spectre, M. Lecoin a fait remarquer qu'on pouvait

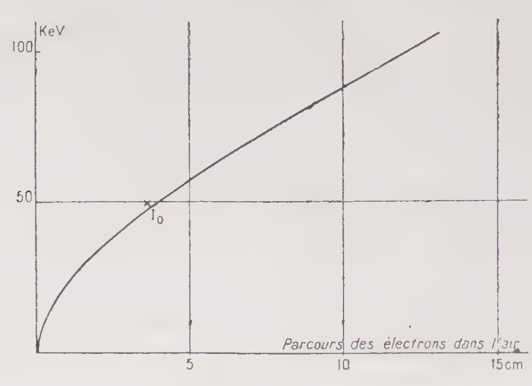


Fig. 1.

également se baser sur la densité d'ionisation et le nombre de chocs par centimètre de trajectoire pour « classer » les rayons dans des intervalles énergétiques assez larges. Cette méthode que nous avons utilisé pour l'Ac et le $MsTh_1$ sera exposée avec l'étude de ces corps.

IV. **Limite inférieure de l'énergie des électrons observables.** — La possibilité d'obtenir des détentes à partir de 10 cm. de pression initiale permet d'augmenter le parcours des électrons d'un facteur 7,6 environ. Comme il est possible d'apprécier au voisinage de la source des électrons dont le parcours est de l'ordre de 5 mm., ce qui correspond à 0,06 cm. de parcours dans l'air dans les conditions normales, on voit qu'il sera possible d'apercevoir des électrons de l'ordre de 4 à 5 kev. Il est cependant difficile d'affirmer que ces électrons ont été émis avec une telle énergie par la source elle-même car de nombreuses causes d'erreurs viennent perturber les trajectoires :

— le support de source : par ses effets de réflexion (backscattering). Nous le choisirons en mica d'épaisseur aussi faible que possible (0,3 mg./cm²);

— la matière de la source (en général négligeable dans nos expériences, les sources employées étant de très faible intensité : quelques dixièmes de microcurie);

— la présence sur la source d'eau de condensation dont l'épaisseur est très difficile à évaluer;

— la zone inefficace au voisinage des parois de la chambre, notamment au voisinage de support de source.

V. **Détermination du nombre absolu de désintégrations.** — Il est possible de déterminer, pour les radioéléments naturels, l'intensité absolue de la source par les rayonnements α. Dans le cas de l'actinium, par exemple, le nombre de désintégrations peut être déduit de l'observation des α de l'embranchement Ac → AcK.

Dans l'étude du rayonnement de conversion de I_0 et du Pa nous avons essayé de donner le nombre N_e d'électron de conversion par désintégration.

Il est alors nécessaire d'obtenir deux données nouvelles :

1° *Différence entre le temps d'efficacité de l'appareil pour les α et les électrons.* — Ce temps d'efficacité admis le même à la pression atmosphérique [L2] peut être différent à basse pression; en effet, on constate que les α observés dans une détente ne présentent pas tous de rayons δ. Dans les expériences à basse pression nous avons donc admis que seuls les α présentant des rayons δ étaient enregistrés simultanément aux électrons.

2° *Angle solide d'observation.* — La tranche utile de la chambre avait une hauteur de 1 cm., délimitée par le faisceau lumineux. La source était placée au centre de cette zone. Toute trajectoire partant de la source et faisant un angle quelconque par rapport au plan horizontal, est visible. Par contre, pour qu'un électron peu ionisant puisse être observé, il faudra qu'il ait un parcours appréciable dans la partie éclairée de la chambre. La longueur de ce parcours étant évidemment une fonction de l'ionisation le long de la trajectoire. On conçoit ainsi que l'angle solide d'observation puisse avoir une valeur très différente pour les α et les électrons. Cette différence est d'ailleurs très difficile à évaluer. Nous avons admis pour les électrons de faible énergie (< 50 kev à pression normale) qu'il était le même que celui relatif aux α.

Dans l'étude des spectres de l'actinium et du $MsTh_1$ nous avons effectué des corrections qui seront exposées plus loin.

II. — Emulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons.

I. Etude des électrons de conversion des émetteurs α (Principe de la méthode). — En imprégnant une plaque photographique avec une solution appropriée, il est possible d'introduire à l'intérieur de l'émulsion une quantité suffisante de radio-élément pour qu'après un temps de l'ordre de quelques jours le développement révèle les trajectoires individuelles accompagnant chaque transmutation. Notamment, nous avons introduit dans des émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons des radio-éléments émetteurs α. Si la désintégration α est accompagnée d'un électron de conversion on pourra observer à partir de l'origine de la trace du rayon α celle de l'électron de conversion correspondant.

Avantage de la méthode. — a) *Elle permet l'observation individuelle du phénomène.* — On peut envisager l'étude des cas où la trajectoire est accompagnée de deux trajectoires d'électrons. Cette éventualité peut se présenter lorsqu'il y a émission :

— de deux rayonnements γ en cascade et simultanément convertis ;

— d'un électron de conversion et d'un électron Auger produit dans le réarrangement du cortège (on ne peut espérer apercevoir que les électrons Auger correspondant au rayonnement K. Ceux dus au rayonnement L ayant une énergie trop faible) ;

— lorsqu'il y a émission double proprement dite ; cette hypothèse a été envisagée notamment dans les transitions où les moments angulaires des états initial et final de la transition sont nuls ($0 \rightarrow 0$).

b) *L'étude statistique donne* N_e (nombre d'électrons de conversion par désintégration). On a en effet :

$$N_e = \frac{\text{Nombre de trajectoires } \alpha \text{ accompagnées d'un électron}}{\text{Nombre de trajectoires } \alpha \text{ observées}}.$$

c) On obtient grossièrement l'allure du spectre de conversion par la mesure du parcours des électrons.

d) La quantité de radio-élément nécessaire est, en général, très faible (quelques dixièmes de micro-curie), ce qui rend possible l'étude des corps à vie longue : uranium, thorium, plutonium, etc...

e) La purification par rapport aux autres radio-éléments émetteurs α ou β n'a pas besoin d'être aussi complète que pour l'étude au spectrographe ou au compteur, puisque, d'une part, on identifie l'élément étudié par le parcours de la particule α correspondante, d'autre part, l'origine de l'électron de conversion est parfaitement déterminée.

Limites et inconvénients. — *a*) Il est nécessaire de s'assurer que les traitements que subit la plaque (notamment la solution d'imprégnation) ne modifient pas la sensibilité de l'émulsion.

b) Nous nous sommes limités actuellement à l'étude d'émetteurs α dont les dérivés sont émetteurs α, ou émetteurs β à vie longue.

c) Il est difficile d'observer des électrons de conversion d'énergie inferieure à 15 kev, en raison de leur faible parcours dans l'émulsion et de la présence de la trajectoire α qui gêne leur observation.

II. Technique expérimentale. — a) *Préparation des plaques.* — Nous avons employé les émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons au minimum d'ionisation fournies par Ilford (type G5, épaisseur 200 μ). Les électrons parasites étaient « effacés » par la méthode mise au point par G. Albouy [A2].

b) *Imprégnation.* — Les conditions d'imprégnation ont été étudiées par H. Faraggi pour des plaques non sensibles aux trajectoires d'électrons [F4]. La solution d'imprégnation doit avoir deux qualités essentielles :

— assurer une bonne pénétration du radio-élément considéré ;

— ne pas modifier la sensibilité de l'émulsion.

En particulier nous n'avons obtenu de bons résultats qu'en admettant comme *p*H une valeur comprise entre 6 et 7. C'est aussi le résultat obtenu indépendamment par Mlle J. Jarvis [J2]. Avec des limites aussi restreintes il est difficile de faire pénétrer les divers radio-éléments d'autant plus qu'il est également nécessaire d'éviter certains complexes (ammoniacaux ou aminés, par exemple) qui agissent sur les constituants de l'émulsion.

Dans les différents cas que nous avons étudiés nous avons employé avec succès une solution acétique 5 o/o d'un sel (nitrate ou chlorure) de l'élément; ramenée à un *p*H aussi voisin de 7 que possible par addition d'une solution de carbonate de sodium.

Le temps d'imprégnation doit être court devant le temps qui sépare celle-ci du développement, de manière à ce que les traces formées lorsque l'émulsion est gonflée et qui sont anormalement longues, soient en faible proportion. En général, les durées d'imprégnation étaient de l'ordre de 1 heure.

c) *Séchage et stockage.* — Après avoir sorti les plaques de la solution d'imprégnation elles étaient placées pendant 5 à 10 minutes environ, dans de l'alcool éthylique puis séchées dans un léger courant d'air. Le stockage (3 à 5 jours) avait lieu au fond d'un puits en atmosphère sèche.

d) *Développement.* — Nous avons été amené à employer le « développement température » préconisé par Dilworth, Occhialini et Vermaesem [D3]. Voici les principales etapes de ce développement :

— lavage à l'eau distillée pendant 1 heure pendant lequel la température est abaissée progressivement à 4° ;

— imprégnation en révélateur à base d'amidol à la température de 4° pendant 1 heure, le révélateur étant constitué par :

Acide borique . . .	35 g.
SO_3Na_2	18 g.
Amidol	4,5 g.
BrK 10 o/o	8 cm^3
Eau q. s.	1 000 cm^3

— Mise en étuve à 25° pendant 1 heure.
— Acide acétique 0,2 o/o pendant 40 minutes.
— Lavage 1 heure, fixage et séchage.

III. **Mesures.** — Les plaques étaient étudiées à l'aide du microscope à projection Vickers. L'exploration se fait par champ d'environ 27 × 36 μ.

Nous nous sommes borné à l'étude des α dont la trace avait à la fois l'origine et l'extrémité nettes. On mesurait le parcours projeté de

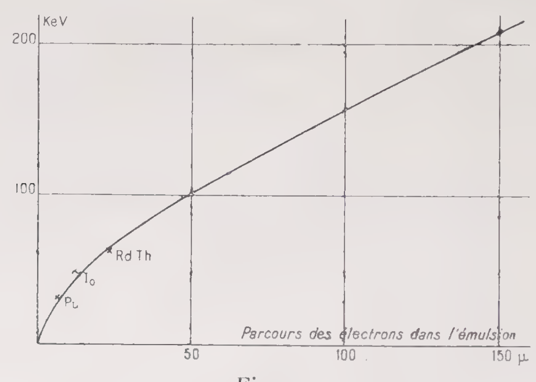


Fig. 2.

chaque électron de conversion. De la mesure du parcours projeté on déduit le parcours moyen réel par un facteur de correction établi comme suit :

— On admet que le facteur de contraction de la gélatine est d'environ 0,5.

— Si on repère la trajectoire par rapport à trois axes orthogonaux x, y, z et si le plan xy est pris parallèle à la surface du verre on peut admettre que seule la composante oz est réduite de moitié pendant le fixage. On en déduit que le parcours moyen dans la gélatine après fixage est les 5/6 du parcours moyen réel.

— On admet enfin qu'entre le parcours moyen et le parcours projeté

existe la relation utilisée pour les mesures sur les clichés de l'appareil Wilson : $\frac{\text{parcours projeté}}{\text{parcours moyen}} = 0{,}84$.

En composant ces deux facteurs de correction il vient :

$$\text{parcours réel} = \text{parcours projeté} \times 1{,}5.$$

La courbe parcours-énergie pour les électrons a été établie par Zajac et Ross [Z1] pour des plaques N T4 Kodak. Nous l'avons vérifiée pour les plaques Ilford (fig. 2) en mesurant le parcours des électrons de conversion de Io, RdTh et ^{239}Pu.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU RAYONNEMENT β ET DES ÉLECTRONS DE CONVERSION ACCOMPAGNANT LES DÉSINTÉGRATIONS

$MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$ et $Ac \rightarrow RdAc$

I. — $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$.

A. Rappel de quelques résultats connus sur le $MsTh_1$ et $MsTh_2$. — Ce sont les propriétés chimiques du $MsTh_1$ et du $MsTh_2$ qui ont permis d'établir d'une manière certaine que la transition $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$ devait s'effectuer par émission β (M1) quoiqu'on ne puisse mettre en évidence aucun rayonnement qui lui soit attribuable. Plus récemment, Lee et Libby [L3] ont conclu à l'existence d'un spectre β dont la limite se situe à 53 ± 4 kev.

Mais leur dispositif expérimental ne permettait pas de calculer le nombre d'électrons émis par désintégration, ni d'étudier la répartition énergétique de ceux-ci.

De plus la croissance rapide du $MsTh_2$ entraîne de grandes difficultés expérimentales, cet élément ayant un important rayonnement γ et un grand nombre de raies de conversion au-dessous de 100 kev (B1).

Le spectre du $MsTh_1$ est un de ceux que l'on pense étudier à l'appareil Wilson pour les raisons suivantes :

Il est possible d'introduire une préparation de $MsTh_1$ dans l'atmosphère de la chambre un temps très court après sa purification en $MsTh_2$.

— L'influence du $MsTh_2$ initialement présent peut facilement être recherchée par comparaison avec des sources de $MsTh_2$ pur et de $MsTh_1 + MsTh_2$ en équilibre.

— La limite supérieure du spectre étant supposée de 53 kev, les

particules β doivent être aisément observables à pression ordinaire et à basse pression.

Nous avons utilisé une source préparée à partir d'une quantité de l'ordre du millicurie de $MsTh_1$ sur un support de quelques milligrammes de Ba traité par Mlle M. Perey et M. M. Lecoin [L3]. Nous savions que ce produit contenait une quantité de Ra inférieure à 0,8 o/o en nombre de désintégrations.

Pour chaque préparation de $MsTh_1$ ou $MsTh_2$ la pureté des produits a été contrôlée par la croissance ou la décroissance du $MsTh_2$.

C. **Etude de la partie molle des spectres émis par des sources de $MsTh_2$ et de $MsTh_{1+2}$ en équilibre.** — Cette étude a été entreprise dans le but d'étudier l'influence des impuretés dans le spectre du $MsTh_1$ et de déduire de la croissance de $MsTh_2$ le nombre de désintégrations du $MsTh_1$.

Nous avons travaillé sans champ magnétique et nous nous sommes limités aux rayons dont l'énergie était inférieure à 100 kev.

Etant donné qu'il s'agit d'un spectre et non de raies électroniques nous avons classé les rayons dans des intervalles d'énergie déterminés, suivant un procédé déjà employé par M. Lecoin [L2] : on se base sur trois facteurs différents :

— parcours projeté ;

— densité d'ionisation le long de la trajectoire ;

— nombre de déviations supérieures à 30° par centimètre de trajectoire.

Nous avons choisi ainsi quatre intervalles statistiques :

parcours $<$ 1 cm. ce qui correspond à la pression normale à des électrons d'énergie .	$<$ 18 kev
1 à 2 cm	18 à 25 kev
2 à 4 cm	25 à 40 kev
4 à 8 cm	40 à 60 kev

La difficulté principale ne vient d'ailleurs pas de la détermination de l'intervalle énergétique auquel appartient le rayon considéré mais de la correction d'angle solide qu'il faut effectuer pour pouvoir comparer le nombre de rayons de chacune de ces catégories. Nous avons admis que le facteur de réduction était :

1	pour les rayons de parcours	4-8 cm.
0,5	» »	2-4 cm.
0,25	» »	1-2 cm.
0,15	» »	1 cm.

La figure 3 représente la répartition énergétique des rayons β du $MsTh_2$ à pression normale et à basse pression. Nous avons étudié dans les mêmes conditions le spectre du $MsTh_1$ en équilibre avec $MsTh_2$.

L'étude de la répartition spectrale de l'énergie montre que le spectre est analogue à celui obtenu avec des sources de $MsTh_2$ pur avec peut-être un léger excès de rayons β d'énergie < 18 kev. Pour 30 α attribués au Ra on observe 360 rayons β d'énergie inférieure à 60 kev et 340 β d'énergie supérieure. Le nombre de désintégrations calculées

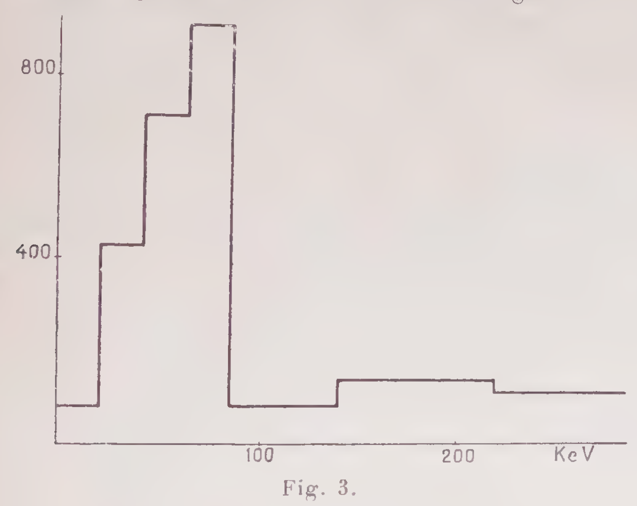


Fig. 3.

pour $MsTh_1$ et $MsTh_2$ est donc $\frac{30}{0,8} \times 100 = 390$. Comme le rayonnement observé avec cette source de $MsTh_{1+2}$ en équilibre doit être attribué (en première approximation) au $MsTh_2$ seul on est conduit à admettre que le nombre de rayons observés par désintégration est voisin de 2.

B. Etude du mésothorium I. — Pour tenir compte de l'accroissement du $MsTh_2$ nous avons choisi l'instant de la deuxième séparation du $MsTh_2$ comme instant To. La première détente était effectuée 5 à 7 mn. après To dans les expériences à pression ordinaire et 10 à 15 mn. dans les expériences à pression variable.

1° *Evaluation du nombre de désintégrations de* $MsTh_1$. — Cette évaluation se fait simultanément par :

— les α du Ra (comme pour les sources de $MsTh_{1+2}$ en équilibre) ;

— la croissance du $MsTh_2$: appelons N_β le nombre cherché, si n_1, n_2, n_3 sont les nombres moyens de rayons β par cliché dans les intervalles de temps 5-30 minutes, 30-60 minutes, 60-90 minutes, on aura :

$$\frac{n_3 - n_2}{2} = \frac{n_2 - n_1}{2} = 0,05 \ N_\beta \qquad (1)$$

(en admettant deux rayons par désintégration de $MsTh_2$). Le facteur 0,05 étant déterminé d'après la courbe de formation du $MsTh_2$ dans $MsTh_1$.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus :

TABLEAU I

N° de la source	Nombre d'α par détente	n_1	n_2	n_3	N_β déduit des α	N_β déduit de (I)
1	0,6	6,6	12,1	18	75	55
2	0,3	4,1	7,7	11	38	35
3	0,8	9,8	11	19	100	90
4	0,23	4,1	7,4	10,4	31	32

La concordance des résultats confirme que le nombre de rayons est voisin de 2 par désintégration de $MsTh_2$. On remarque, d'autre part, que N_1 est toujours légèrement supérieur à $n_2 - n_1 \simeq n_3 - n_2$, cette différence $n_1 - (n_2 - n_1)$ peut être attribuée au rayonnement propre du $MsTh_1$; dans cette série d'expériences elle est inférieure à 5 o/o.

2° *Spectre du* $MsTh_1$. — Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences à 30, 20 et 10 cm. de pression initiale dans la chambre. Les détentes avaient lieu toutes les 2,5 mn. pendant 1 heure après la purification, puis reprises à la même fréquence au bout de 3 heures et 24 heures pendant 30 minutes. Le tableau II donne les résultats :

TABLEAU II

Pression initiale dans la chambre	Temps moyen	o/o de $MsTh_2$	Nombre de β pour 100 désintégrations de $MsTh_1$ — parcours			
			1 cm.	1-2 cm.	2-4 cm.	4 cm.
30 cm. (2 sources)	1/2 h.	5	2	3	1	2
	1 h.	12	4	2	4	12
	3 h.	30	3	5	15	34
	24 h.	95	4	5	25	65
20 cm. (3 sources)	1/2 h.	5	9	6	1	2
	1 h.	12	12	4	3	7
	3 h.	30	13	5	6	21
	24 h.	95	10	5	8	78
10 cm. (4 sources)	1/2 h.	5	5	6	4	4
	1 h,	12	7	5	2	7
	3 h.	30	6	3	5	12
	24 h.	95	6	5	8	40
Source de $MsTh_2$ pur à 20 cm.			1	3	9	87

L'étude du tableau ci-dessus montre que :

a) Le nombre de rayons β dont le parcours est inférieur à 2 cm. reste constant pour une pression initiale de 30 cm. et ceci est également valable pour ceux dont le parcours est inférieur à 4 cm., à 20 cm. et 10 cm. de pression initiale. Ce rayonnement peut donc être attribué au $MsTh_1$ et la limite supérieure du spectre semble donc inférieure à 18 kev.

b) Si nous admettons que les rayons β qui figurent dans les séries de temps moyen 1/2 heure proviennent de la désintégration du $MsTh_1$, le tableau indique que pour 100 désintégrations de $MsTh_1$ il y a 8 rayons β à 30 cm., 18 à 20 cm. et 19 à 10 cm. de pression initiale. Le nombre de rayons β attribuables au $MsTh_1$ est donc vraisemblablement de 15 à 20 o/o pour 100 désintégrations.

Nous avons essayé d'établir la répartition énergétique des rayons attribués au $MsTh_1$ (fig. 4) pour des pressions initiales dans la

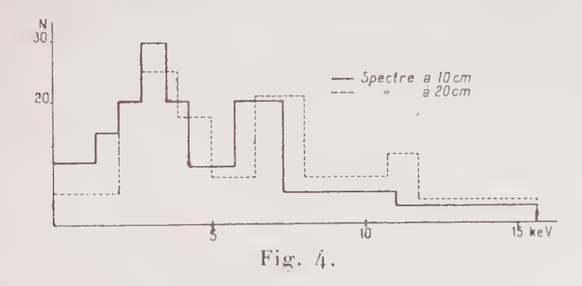


Fig. 4.

chambre de 20 cm. et 10 cm. Il est hasardeux de donner une interprétation de ces expériences, cependant il est probable que ce spectre consiste surtout en un spectre de raies dues à la conversion d'un rayonnement γ. L'énergie de ce rayonnement pourrait être de l'ordre 30 kev. M. Lecoin, M. Perey et M. Riou [5] ont étudié le rayonnement L du $MsTh_1$ et $MsTh_2$. Ces travaux confirment les résultats ci-dessus.

Pour le $MsTh_2$ le nombre de photons L est trouvé égal à 30 ± 6 par 100 désintégrations, ce qui conduit, compte tenu du rendement de fluorescence à 72 ± 14 excitations de la couche L par 100 désintégrations, et montre que le nombre d'électrons de conversion doit être voisin de 1 par désintégration.

La même étude pour $MsTh_1$ a fourni 4 ± 1,5 photons L par 100 désintégrations et ce résultat confirmerait le fait que les électrons observés au Wilson sont dus principalement à la conversion d'un rayonnement γ. Cependant l'étude directe de ce γ n'a pas permis de le mettre en évidence, il est vrai qu'un rayonnement γ de 30 kev doit être fortement converti et que le nombre de photons par désintégration pouvait être inférieur à la plus faible intensité observable (2 o/o).

II. — Etude de la transition Ac → RdAc.

Nous avons entrepris un travail analogue à celui que nous venons de décrire pour étudier le spectre de l'Ac. Nous nous limiterons donc à l'exposé des résultats.

A. **Introduction.** — L'étude expérimentale des rayonnements β et γ de Ac a fait l'objet des recherches de M. Lecoin, M. Perey et S. T. Tsien [L6]. Ces études ont mis en évidence l'existence d'un rayonnement γ de 37 kev d'intensité 0,24 photon par 100 désintégrations.

B. **Etude du spectre β de l'Ac.** — Nous avons bénéficié de sources préparées par une nouvelle technique de fractionnement très rapide des terres rares imaginée et mise au point par Mlle Perey. Il était ainsi possible d'obtenir une concentration très grande en actinium : environ 0,5 millicurie pour un poids inférieur à 1 mg. de La_2O_3.

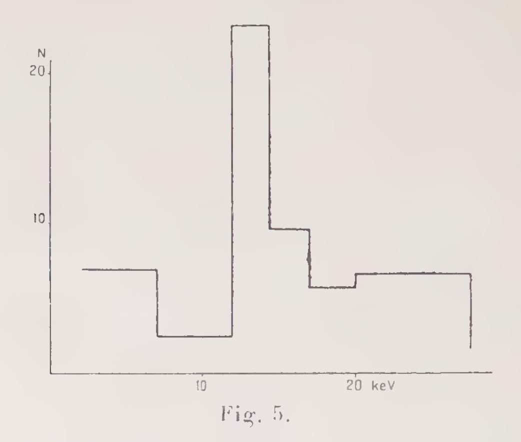


Fig. 5.

Comme pour le $MsTh_1$, une très faible quantité de produit ($\sim$ 1 μc) était introduite très rapidement à l'intérieur de la chambre Wilson ; le support de source était en mica (épaisseur équivalente à 1 mm. d'air) ou en aluminium (0,17 mg./cm^2).

Le nombre de désintégrations était déduit de la numération des α de l'embranchement Ac → Ack.

La pression initiale dans la chambre était suivant les séries de clichés de 25 cm. ou de 15 cm. La figure 5 donne le spectre correspondant à l'ensemble des séries.

On peut déduire de cette étude qu'au maximum on observe 20 β d'énergie supérieure à 3-4 kev par 100 désintégrations d'Ac.

Une nouvelle étude du rayonnement γ et X [L7] a précisé, d'autre part, l'intensité du rayonnement γ de 37 kev ($0,22 \pm 0,04$ photon par 100 désintégrations) et montré la présence d'un rayonnement L de 5 ± 1 photons par 100 désintégrations.

Le rayonnement de 37 kev doit être fortement converti et sa conversion dans la couche L conduit à une raie électronique vers 17 kev. Malgré un désaccord apparent entre les énergies nous pensons que la raie obtenue au Wilson est due à ces électrons de conversion.

L'intensité du rayonnement L conduit à une intensité 12 ± 2 électrons de conversion L pour 100 désintégrations ; cette intensité est en accord satisfaisant avec celle obtenue au Wilson.

III. — Conclusions et comparaison avec la désintégration RaD → RaE

A. **Résultats expérimentaux.** — Il a été possible de mettre en évidence pour ces désintégrations :

— un rayonnement γ (sauf pour la transition $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$) ;

— un rayonnement L ;

— un spectre d'électrons correspondant vraisemblablement à la conversion interne du rayonnement γ.

Nous résumerons ces résultats par le tableau suivant :

TABLEAU III

Transition	Rayonnement		Rayonnement L intensité o/o	Spectre d'électrons		Références
	Energie kev	Intensité o/o		Intensité (mesure directe en o/o)	Intensité déduite du RtL en o/o	
Ac → RdAc	37	$0,22 \pm 0,04$	5 ± 1	15 à 20	13	[L7]
$MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$	30	?	$4 \pm 1,5$	15 à 20	10	[L4] [L5]
RaD → RaE	$46,7 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,6$	27	74 ± 5	70	[F5] [T5] [F6] [C1]

Remarques. — La transition RaD → RaE plus facile à étudier expérimentalement a donné lieu à un très grand nombre de travaux ; on a, en effet, mis en évidence :

— un rayonnement K d'intensité assez faible [F5] [T5], or on ne connaît aucun rayonnement γ d'énergie supérieure à 47 kev et susceptible d'exciter la couche K par conversion interne ;

— un grand nombre de rayons γ d'énergie [F5] [T5] [T6] [S2] : 43 ± kev (0,2 ± 0,1), 37 ± 1 kev (0,2 ± 0,1), 32 ± 1 kev (0,4 ± 0,2), 23,2 ± 0,6 kev (1 ± 0,5), 9,4 kev, 8,8 kev. 8 kev et 7,3 kev (~ 10) (les chiffres entre parenthèses indiquent l'intensité en photon par 100 désintégrations).

— Des données contradictoires ont été publiées sur l'intensité des électrons de conversion [O1] [C1], nous adoptons les valeurs de L. Cranberg [C1] parce qu'elles sont en accord avec l'intensité déduite du rayonnement L et qu'elles ont récemment été retrouvées par Butt et Brodie [B2].

B. **Interprétation.** — On peut déduire de ces données que l'énergie de la transition est au moins égale à celle du photon. L'étude directe des électrons de conversion montre que les probabilités d'excitation des niveaux nucléaires de 37 kev (Ac → RdAc), 30 kev ($MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$), 47 kev (RaD → RaE) ont une intensité de 15 a 20 o/o pour RdAc

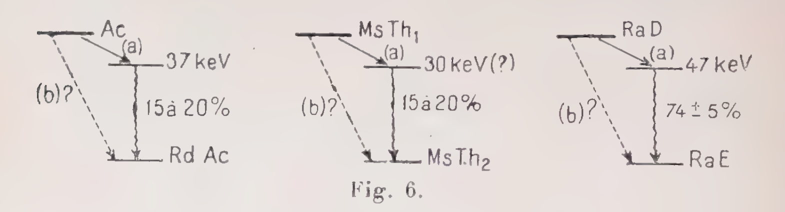


Fig. 6.

et $MsTh_2$ et de 75 o/o pour RaE. Ces résultats sont confirmés dans les trois cas par l'intensité du rayonnement L. Il semble donc que le schéma de désintégration ne puisse être constitué par un spectre simple suivi d'un γ en cascade. On doit cependant remarquer, spécialement dans le cas du RaD, que la transition entre le niveau excité de 47 kev et le niveau fondamental peut se faire par une cascade de rayonnements γ plus mous, convertis dans la couche L dont les électrons de conversion aient jusqu'ici échappé à l'observation.

On peut aussi admettre l'hypothèse d'un spectre complexe dont la composante (*b*) aurait une énergie supérieure ou égale à celle de la transition γ mais il semble difficile de comprendre pourquoi les expériences à l'appareil Wilson n'ont pas pu mettre en évidence cette composante dont l'intensité devrait être de 80 o/o pour $MsTh_1$ et Ac. Mme P. Benoist [B3] a dans ce dernier cas montré qu'environ 70 o/o

des électrons devraient avoir une énergie supérieure à 5 kev (limite expérimentale admise).

Par contre, on peut supposer que la composante (*a*) ne puisse être observée en raison d'une énergie maximum trop faible. Mme Benoist a calculé que pour une transition permise et pour les périodes observées la limite du spectre se situerait entre 4 et 10 kev.

Tout récemment, Edwards, Danon et Schwartz [E1] ont étudié le RaD mis sous forme gazeuse (plomb tétraméthyle) à l'intérieur d'un compteur proportionnel, et trouvent un désaccord avec une distribution de Fermi pour des énergies inférieures à 15 kev ; le nombre d'électrons observés est beaucoup plus faible que ne le prévoit la théorie. Par contre, ces auteurs indiquent la présence probable d'une énergie maximum du spectre de l'ordre ou supérieure à 40 kev.

Examen du coefficient de conversion du RaD. — Les intensités relatives des raies de conversion dans les couches L_1, M_1, N_1 sont de 100, 26, 7,7 ce qui conduit respectivement à 55, 14 et $5 . 10^{-2}$ électrons par désintégration. On peut admettre en ce qui concerne la couche L que tous les électrons proviennent de la sous-couche L_I ; le coefficient de conversion est alors $\alpha_{L_I} = 16$. Les courbes données pour α_{L_I} conduisent à :

$$\alpha_{L_I}^{(2)} = 3 \text{ pour un } 2^2 \text{ pole électrique,}$$

$$\beta_{L_I}^{(1)} = 20 \text{ pour un dipole magnétique.}$$

Malheureusement le coefficient $\alpha_{L_I}^{(3)}$ n'a pas été calculé celui-ci pourrait être de l'ordre ou un peu supérieur à $\beta_{L_I}^{(1)}$.

On aurait ainsi à choisir entre un rayonnement 2^3 polaire électrique et un dipole magnetique, c'est-à-dire soit $\Delta J = 3$ avec changement de parité soit $\Delta J = 0$ ou 1 sans changement de parité pour la transition γ de 47 kev. Ces deux hypothèses ne sont pas invraisemblables.

Nous terminerons en ajoutant que principalement pour les désintégrations $Ac \rightarrow RdAc$ et $MsTh_1 \rightarrow MsTh_2$, les hypothèses de la création e [D4] ou de l'absorption des β émis par le cortège [I1] ne semblent pas avoir une probabilité suffisante.

Enfin, il semble que la possibilité pour l'électron sortant du noyau de céder son énergie aux électrons du cortège, notamment aux électrons des couches extérieures soit négligeable ; du point de vue expérimental on observe en effet que les électrons de conversion de faible énergie extraits de la couche L_I sont monocinétiques (comme dans la transition $^{239}Pu \rightarrow {}^{235}U$ par exemple) et n'ont pas perdu d'énergie dans la traversée du cortège.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE QUELQUES ÉTATS EXCITÉS DES NOYAUX LOURDS PAR LEUR RAYONNEMENT DE CONVERSION INTERNE

I. — Protactinium.

Introduction. — Le rayonnement du Pa est certainement très complexe. La première étude précise a été effectuée par L. Meitner [H3] sur les électrons de conversion par spectrographie magnétique. Cet auteur a mis en évidence 12 raies dont 9 correspondent à la conversion interne de γ de 95,294 et 323 kev. Les trois autres raies ne sont pas encore interprétées. Cotton [C2] propose d'admettre que la raie de 245 kev est due à la présence d'un γ de 351 kev converti dans la couche K et dont les raies L et M sortaient du domaine exploré par L. Meitner.

Avec un spectrographe du type solénoïdal E. Haggström [H4] a étudié le spectre des électrons de conversion, il confirme les résultats de L. Meitner ; cependant Cotton fait remarquer qu'il apparaît sur la courbe publiée une raie intense vers 52 kev, dans une région non explorée par L. Meitner.

Etude du rayonnement de conversion d'énergie inférieure à 100 kev. — Nous avons utilisé la méthode Wilson. Les sources utilisées ont été préparées par M. G. Bouissières : une goutte d'une solution de fluorure était déposée sur une lame d'argent de 0,03 mm. d'épaisseur. L'intensité de la source d'environ 0,02 μ (en moyenne 3 à 4 α par détente). Deux sources ont été utilisées l'une un mois après sa purification en dérivés l'autre immédiatement après.

Pour 912 rayons α attribués au protactinium nous avons observé 238 trajectoires d'électrons ; 10 de ces trajectoires d'aspect rectiligne, dont le parcours n'est pas entièrement contenu dans la chambre correspondent vraisemblablement à des électrons d'énergie supérieure à 100 kev. La figure 7 donne la répartition du reste des électrons.

On remarque trois groupes principaux à 24, 36 et 46 kev avec des intensités très approximatives de 12, 7,5 et 3 électrons par 100 désintégrations. A ceux-ci s'ajoutent quelques électrons d'énergie plus grande dont le parcours est encore nettement mesurable et de l'ordre de 7 cm. (soit environ 70 kev) ; l'intensité étant de l'ordre de 2 pour 100 désintégrations. Il nous semble difficile de déceler un groupe vers 53 kev comme le fait Cotton [C2] qui correspondrait aux expériences d'Haggström. Par contre, il est vraisemblable que le dernier groupe dont l'énergie est d'environ 70 kev correspond à la conversion

dans la couche L d'un rayonnement γ de 95 kev découvert par L. Meitner.

Aucun rayonnement γ actuellement connu ne correspond aux autres groupes. L'hypothèse de rayons γ convertis dans la couche K paraît exclue, parce qu'on ne voit pas nettement les électrons de la couche L et surtout parce que L. Meitner ne signale aucune raie entre 94 et

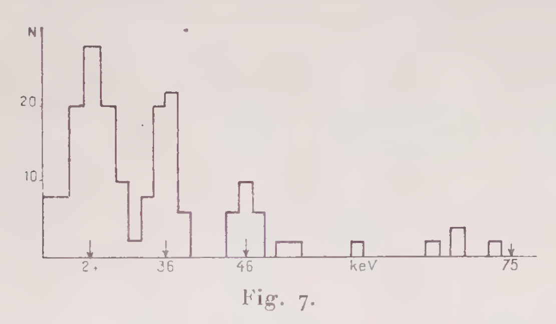


Fig. 7.

190 kev région dans laquelle devraient apparaître ces raies de conversion L. Remarquons que leur intensité serait supérieure ou tout au moins comparable à celle des raies correspondantes du γ de 95 kev.

Nous avions d'abord interprété ces trois groupes comme étant dus à la conversion de trois rayonnements γ dans la couche L [T7]. Ces γ auraient eu une énergie de 44, 56 et 66 kev. Cependant comme nous l'a fait remarquer E. Cotton, les résultats ultérieurs sur la structure fine [R5], conduisent plutôt à considérer l'existence de deux rayonnements γ de 44 et 66 kev. Les raies électroniques de 24 et 36 kev seraient alors les raies de conversion L et M d'un même γ de 44 kev. Nous admettrons cette hypothèse et nous conclurons à l'existence probable de trois rayonnements d'énergie inférieure à 100 kev : 44 kev, 66 kev et 95 kev.

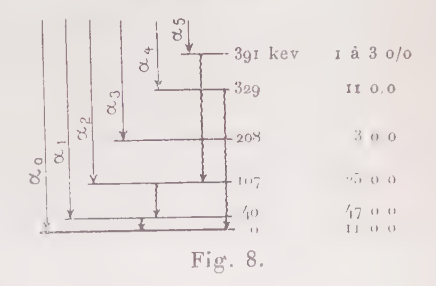


Fig. 8.

Signalons qu'un travail au compteur proportionnel [G5] montre la présence de photons de 27 kev à côté d'un rayonnement L et interprète notre groupe d'électrons de 24 kev comme étant dû à la conversion dans la couche M de ces photons.

En résumé, les γ observés par spectrographie, d'une part, et à l'appareil Wilson, d'autre part, seraient de 44, 66, 95, 291, 303 kev avec possibilité d'un rayonnement de 308 kev [S5] mais celui-ci déduit de

courbes d'absorption dans Pb pourrait bien représenter l'effet moyen des γ de 294 et 323 kev.

La structure fine α observée récemment par Rosenblum, Cotton et Bouissières [R5] permet d'établir le schéma de niveaux suivants (fig. 8) :

Les γ de 44 et 66 kev s'assimilent bien aux transitions $\alpha_1 - \alpha_0$ et $\alpha_2 - \alpha_1$. Il est difficile de comparer les intensités puisqu'aucun travail direct n'a encore mis en évidence les rayonnements γ.

Le rayonnement γ de 95 kev quoiqu'assez bien établi ne reçoit pas d'interprétation directe. Cotton l'attribue à des électrons Auger ($K - L_{III}$) mais ceci ne nous paraît pas satisfaisant étant donné la forte intensité de ces raies. Les transitions $\alpha_3 - \alpha_2$ et $\alpha_4 - \alpha_0$ donneraient les γ de 294 et 323 kev.

II. — Recherche des états excités de l'uranium II et du plutonium 239.

A) $^{234}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{230}_{90}I_0$

Macklin et Knight [M2] ont montré qu'un rayonnement X intense (0,3 à 2 photons par désintégration) était associé à la transmutation $U_{II} \rightarrow I_0$. Ce rayonnement était détecté par un compteur Geiger à fenêtre mince ; des courbes d'absorption dans Al on déduit que l'énergie de la composante principale est de $15{,}0 \pm 0{,}5$ kev. Les auteurs admettent que cette composante est due au rayonnement L du thorium ou de l'uranium.

Aucun rayonnement K n'a été mis en évidence, par contre, il semble qu'on puisse assimiler une composante très molle au rayonnement M. Ces auteurs pensent que ces rayonnements X sont dus au réarrangement du cortège de l'atome de recul après l'émission α : l'énergie de recul, étant d'environ 82 kev, serait suffisante pour exciter les couches L, M, etc., mais insuffisante pour exciter la couche K (100,4 kev). Quoique aucun calcul théorique n'ait été fait sur cette question, il semble que si ce phénomène existe il est faible puisque dans le cas du polonium, le rayonnement L est difficilement décelable, comme l'ont montré I. Curie et F. Joliot [C3] et Rubinson et Bernstein [R6].

L'étude des photons de faible énergie de l'uranium 234 a été reprise récemment à l'aide d'un compteur proportionnel [G5]. Le rayonnement L est retrouvé et quoique l'intensité ne soit pas précisée, ces auteurs estiment qu'il pourrait résulter d'une transition γ hautement convertie, cette transition apparaissant dans 25 o/o des désintégrations. Mais aucun photon nucléaire n'a pu être mis en évidence.

Feather [F7] avait déjà émis cette hypothèse et suggéré qu'il serait

sans doute possible d'éclaircir le problème à l'aide des émulsions sensibles aux trajectoires d'électrons.

Nous avons entrepris ce travail [T8]. A partir de l'oxyde U_3O_8 exempt des dérivés de l'uranium nous avons préparé du nitrate d'urane cristallisé. Puis nous avons imprégné pendant 1 heure et demie environ des plaques dans une solution acétique 5 o/o contenant 1 g. de nitrate d'urane au litre (Une concentration plus grande en nitrate désensibilise la plaque pour les électrons). Après 3 à 5 jours les plaques ont été développées.

La mesure des trajectoires α dans l'émulsion permet de différencier aisément celles dues à U_I de celles dues à U_{II}.

Dans ce premier travail nous nous sommes exclusivement occupés des trajectoires dues à l'uranium II. Sur 1 044 trajectoires α de U_{II},

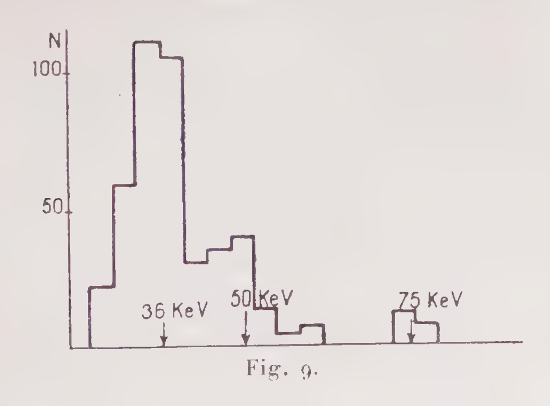


Fig. 9.

369 ont été trouvées accompagnées d'une trace d'électron. On peut admettre, étant donné la grande vie moyenne des atomes d'uranium II que les désintégrations de UX_2 et UZ initialement présents dans la solution sont rarement suivies d'une désintégration de U_{II} et que l'erreur ainsi commise est négligeable.

La figure 9 représente la répartition du parcours des électrons observés :

30 trajectoires ont un parcours supérieur à 20 μ (15 ayant une énergie de l'ordre de 75 kev), les autres se groupent dans l'intervalle 4-20 μ environ. Cette répartition présente deux maxima vers 9 μ et 15 μ.

Nous admettrons dans ce domaine la relation parcours-énergie de Zajac et Ross [Z1], cette courbe, comme nous l'avons signalé par ailleurs, s'accorde bien avec les résultats que nous avons obtenus pour l'ionium, le radio-thorium et le plutonium 239. D'après cette relation l'énergie des électrons correspondant aux maxima est de 36

et 50 kev. Nous interprétons ces groupes comme étant dus à la conversion L et M d'un rayonnement γ de 55 kev.

Ainsi, dans la transition $U_{II} \rightarrow I_0$ le spectre α doit présenter une raie de structure fine en plus de la raie fondamentale, la différence énergétique devant être de l'ordre de 55 kev.

Fig. 10.

La probabilité d'excitation du niveau nucléaire de I_0 serait d'après les chiffres ci-dessus d'environ 32 pour 100 désintégrations.

On peut aussi prévoir cette structure fine en comparant le rayon nucléaire de l'uranium 234 calculé par la formule de Gamow avec celui qu'on peut déduire en extrapolant la courbe de Rosemblum et Valadares [R7].

Ces auteurs ont montré que les rayons ainsi calculés pour la famille du Ra où $A = 4n + 2$ (A = nombre de masse) et pour la famille du thorium ($A = 4n$) se répartissent sur 2 courbes régulières. Les points correspondant à l'ionium et au radiothorium qui s'écartaient nettement des courbes avant l'étude de la structure fine se placent exactement sur ces courbes en tenant compte des intensités relatives de la structure fine (fig. 11).

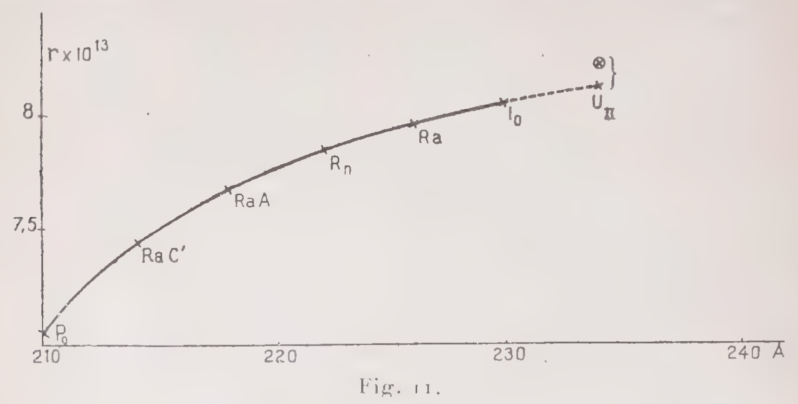


Fig. 11.

Le calcul de r_0 effectué pour U_{II} en supposant que la transmutation $U_{II} \rightarrow I_0$ ne présente pas de structure fine, conduit à la valeur $r_0 = 8{,}24 \cdot 10^{-13}$ cm. qui se place nettement en dehors de la courbe extrapolée. Dans ce calcul on prend $j = 0$ puisque le spin de U_{II} et I_0 dans leur état fondamental est vraisemblablement nul.

En admettant une structure fine de l'ordre de 30 o/o on trouve $r_0 = 8{,}14 \cdot 10^{-13}$ cm., valeur en bon accord avec celle déduite de la courbe extrapolée.

Il sera également très intéressant d'examiner à la plaque photogra-

phique le rayonnement électronique qui accompagne la transmutation $U_I \rightarrow UX_1$. La période de l'uranium X_1 n'étant pas trop courte devant le temps de stockage des plaques il sera possible de distinguer du spectre de UX_1, une raie électronique intense due à une structure fine α possible de U_I.

B) $^{239}_{94}Pu \rightarrow ^{235}_{92}U$

Le spectre des α de la transmutation $^{239}Pu \rightarrow ^{235}U$ a été récemment étudié par Rosemblum, Valadares et Goldschmidt [R8], et pour la raie située à 50 kev de la raie fondamentale l'intensité estimée est d'environ 23 o/o des désintégrations.

Les quanta attribués au plutonium 239 ont été mis en évidence par absorption dans le plomb et l'aluminium (γ de 50, 200, 300 et 420 kev) mais aucune étude des électrons de conversion n'a été publiée. Nous avons entrepris, en collaboration avec Mlle G. Albouy, un examen préliminaire de ces électrons par la méthode de la plaque photographique [A3].

M. B. Goldschmidt (1) a effectué les purifications et les préparations chimiques et nous a fourni le plutonium en solution acétique 5 o/o et dans une solution de CO_3Na_2.

Pour cette étude nous sommes partis de plaques « effacées » et imprégnées avec une solution de pH voisin de 7.

Nous avons mesuré 5 200 trajectoires α parallèles à la surface de la plaque.

On peut en déduire le parcours moyen des α du plutonium dans les plaques G_5 Ilford : $R = (21,8 \pm 0,2)\ \mu$.

824 trajectoires α ont une origine commune avec celle d'un électron ; la figure 12 donne la répartition des parcours de ces électrons. D'après la relation parcours-énergie, le maximum correspond à des électrons dont l'énergie est de 30 à 35 kev, qui sont vraisemblablement les électrons de conversion dans la couche L du γ de 50 kev.

Nous avons indiqué sur la figure 12 la position de la raie électronique de conversion dans la couche M. Comme on le voit la séparation des raies L et M n'est pas possible ; il est probable que le rapport :

$$\frac{\text{Nombre } d'\acute{e}lectrons\ extraits\ de\ la\ couche\ \text{L}}{\text{Nombre } d'\acute{e}lectrons\ extraits\ de\ la\ couche\ \text{M}} \text{ est grand.}$$

Un groupe d'électrons plus énergique, de parcours environ 33 μ peut correspondre à une raie de conversion dans la couche K du γ de 200 kev.

Nombre d'électrons de conversion par désintégration. — On déduit de nos mesures qu'il y a environ 16 électrons de conversion émis par 100 désintégrations pour le rayonnement γ de 50 kev. En

(1) Nous remercions bien vivement M. B. Goldschmidt qui a mis aimablement à notre disposition le Pu purifié.

tenant compte des électrons dont l'origine est moins certaine on trouve une limite supérieure de 19 électrons par 100 désintégrations, mais la présence de la trajectoire α gêne l'observation des électrons dont le parcours est aussi court que 7 μ.

Pour le rayonnement de 200 kev l'intensité est de l'ordre 0,5 électron de conversion K par 100 désintégrations.

Le rayonnement électronique du ^{239}Pu est donc constitué essentiellement par la conversion du rayonnement γ de 50 kev et par la conversion K d'un γ de 200 kev d'intensité beaucoup plus faible ; elle est en accord avec les résultats qu'on peut déduire de l'étude de la structure fine.

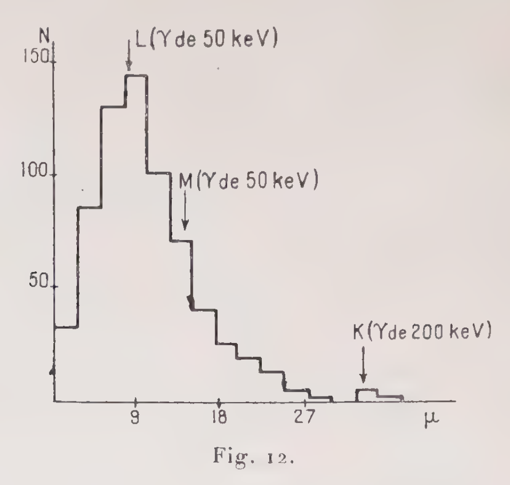


Fig. 12.

L'étude du rayonnement de conversion met en évidence que le rayonnement γ de 50 kev est très fortement converti. Rappelons que par contre il existe dans la transition RdAc → AcX appartenant à la même famille radioactive un rayonnement de 50 kev dont le coefficient de conversion est anormalement faible (de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$) [F8].

Les calculs théoriques, grossièrement en accord avec les valeurs expérimentales pour les corps des autres familles radioactives prévoient :

$$\alpha^{(1)}_{L_I} = 2 \cdot 10^{-1} \quad \text{pour le dipole électrique,}$$
$$\alpha^{(2)}_{L_I} = 5 \quad \text{pour le quadripole électrique,}$$
$$\beta^{(1)}_{L_I} = 30 \quad \text{pour le dipole magnétique}$$

pour un rayonnement de 50 kev.

Le coefficient de conversion interne qu'on calcule d'après les données de la structure fine et nos résultats expérimentaux pour le

rayonnement γ de 50 kev du ^{239}Pu serait de l'ordre de $\alpha_{L_I} = 3$ à 5 ; cette valeur qui pourrait être modifiée par des résultats plus précis, restera certainement dans le domaine prévu théoriquement.

III. — Etude du rayonnement de conversion interne de l'ionium.

Nous avons entrepris cette étude à un double point de vue :

— répartition énergétique des électrons de conversion ;

— détermination du nombre d'électrons par désintégration.

L'étude de la structure fine α [R9] a permis de montrer qu'il existait au moins trois niveaux nucléaires excités pour le Ra, à 68 kev et environ 180 et 260 kev du niveau fondamental ; les intensités respectives étant de 24, 0,7 et 2 o/o des désintégrations [1]. Des rayonnements γ de 68, 140 et 240 kev d'intensité 0,85, 0,33 et 0,05 photons par 100 désintégrations et un rayonnement L de 9 ± 2 photons par 100 désintégrations ont été mis en évidence par I. Curie [C4] et M. Riou [R10].

On remarque que l'intensité du rayonnement de 68 kev (0,0085 photon par désintégration) est considérablement plus faible que la probabilité d'excitation du niveau nucléaire correspondant déduite de la structure fine (0,24 par désintégration) ce qui laisse présumer que ce rayonnement doit être très converti ; Feather [F9] avait déjà suggéré cette hypothèse d'après les travaux de Ward [V3].

Etude de la répartition énergétique des électrons de conversion de l'ionium. — a) *A l'appareil Wilson.* — Mme Joliot-Curie a mis à notre disposition des sources d'ionium-thorium préparées à partir du minerai du Congo Belge et qui contenaient 9,1 o/o d'ionium ; l'intensité du rayonnement de l'ionium est très grande par rapport à celle du thorium et on peut considérer que le rayonnement du thorium et des dérivés qui s'accumulent pendant quelques mois est négligeable en première approximation.

Le dispositif expérimental utilisé était analogue à celui employé pour le Pa [T7].

L'énergie des électrons observés était estimée comme nous l'avons indiqué au chapitre II. La figure 13 représente la répartition des électrons dont l'énergie est inférieure à 100 kev.

Il ressort de cette répartition qu'on interprète cette émission d'élec-

[1] Les raies de 180 et 260 kev ainsi que les mesures d'intensité résultent de travaux récents et nous ont été communiquées par les auteurs que nous remercions bien vivement.

trons comme étant due à la conversion interne de la raie γ de 68 kev. Nous avons indiqué sur la figure la position des raies L, M, N, telle qu'on peut la déduire du calcul.

Des électrons d'énergie supérieure à 100 kev ont été trouvés dans la proportion d'environ 5 o/o des électrons de conversion du niveau de 68 kev en admettant le même angle solide d'observation.

b) *A l'aide des émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons.* — Le même travail a été réalisé avec des plaques photographiques de physique nucléaire [A4]. Cette mesure avait pour but

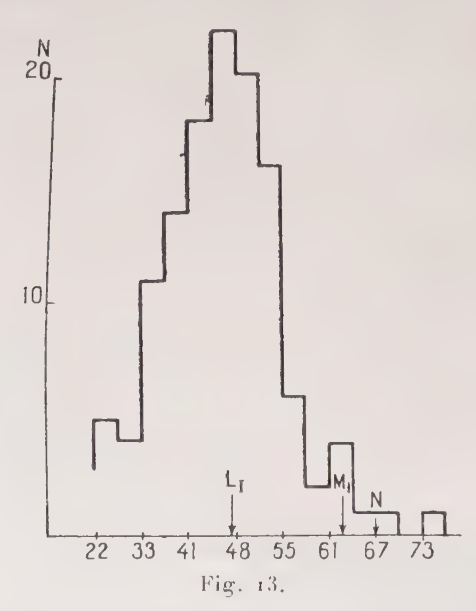


Fig. 13.

de dénombrer le nombre d'électrons de conversion émis par désintégration, d'une part, et, d'autre part, de vérifier la relation parcours-énergie.

Nous discuterons dans un paragraphe spécial le dénombrement des électrons de conversion.

Nous avons mesuré, en collaboration avec Mlle Albouy, Mme Faragg[i] et Riou environ 3 000 trajectoires α qu'on peut attribuer à l'ionium avec une erreur inférieure à 5 o/oo.

La répartition des électrons est donnée par la figure 14. Le spectr[e] s'accorde convenablement avec celui obtenu au Wilson, montrant qu[e] les électrons de conversion sont dus principalement au rayonnement γ de 68 kev. Un travail analogue a été réalisé par Mlle Jarvis [J2] ave[c] des plaques Kodak NT4 et NT2A. Les mesures plus précises qu'elle a

réalisé du parcours des électrons lui permettent de séparer les raies L et M.

Enfin récemment cette répartition a été effectuée d'une manière très précise au spectrographe par Rosemblum et Valadares [R11].

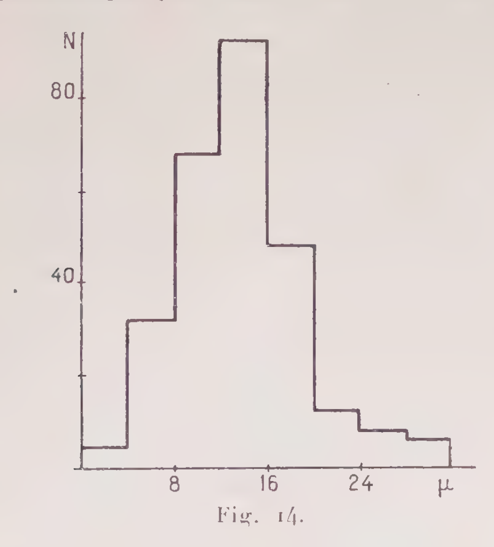


Fig. 14.

B. **Détermination du nombre d'électrons de conversion par désintégration du niveau de 68 kev de la transmutation $I_0 \rightarrow R_a$. — 1. INTRODUCTION.** — Lors de la désexcitation d'un niveau nucléaire B* d'un noyau B il y a, en général, soit émission de photon soit émission d'électron de conversion. Nous supposerons pour simplifier que B est le niveau fondamental et B* le premier niveau excité ; et, en outre, que B provient d'un noyau A par émission α.

La probabilité d'excitation du niveau B* sera connue par l'étude de la structure fine α de la transmutation A → B. Pour plus de simplicité nous ferons encore l'hypothèse que cette structure fine est composée seulement de deux raies : α_0 et α_1. Remarquons qu'il en est ainsi en première approximation pour de nombreuses transmutations α, notamment pour les noyaux pour lesquels Z et A sont pairs. Nous appellerons N le nombre d'états excités B* formes par 100 désintégrations, déduit de l'intensité de α_1.

Si N_e et N_γ désignent respectivement le nombre d'électrons de conversion et le nombre de photons émis par 100 désintégrations on doit avoir évidemment $N = N_e + N_\gamma$.

Or, cette relation vérifiée pour la première fois par Stahel [S4] dans le cas de la transmutation Ra → Rn n'était pas satisfaite avec les

données de la structure fine [R12]. D'autre part, les résultats publiés par différents auteurs et nous-mêmes sur les transmutations RTh → ThX, I_0 → Ra, ThC → ThC″ n'étaient pas en accord avec cette relation [A5] [F10].

En particulier pour la transition I_0 → Ra, en faisant abstraction des niveaux excités plus énergiques que 68 kev, on doit s'attendre à 23 électrons de conversion pour 100 désintégrations. Or, de nos mesures à l'appareil Wilson [T9] on déduit seulement 10 à 11 électrons par 100 désintégrations. Les premiers résultats obtenus à la plaque photographique [A4] s'accordaient avec cette valeur.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre premier, l'étude du rayonnement L peut permettre de déterminer le nombre d'excitations de la couche L. Riou [R10] a spécialement étudié ce rayonnement L dans les transitions RTh → ThX et I_0 → Ra et obtenu les valeurs :

RTh → ThX $\quad N_L = 7 \pm 1{,}5$ photons pour 100 désintégrations
I_0 → Ra $\quad N_L = 9 \pm 2$ photons pour 100 désintégrations

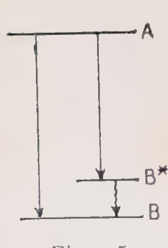


Fig. 15.

En adoptant un rendement de fluorescence $W_L = 0{,}37$ pour la couche L, le nombre d'excitations de cette couche par 100 désintégrations est de 19 pour la transition RTh → ThX et 24 pour la transition I_0 → Ra, alors que les valeurs observées expérimentalement sont beaucoup plus faibles (respectivement 7 et 11).

Nous avons entrepris l'étude du nombre d'électrons de conversion par désintégration dans la transmutation I_0 → Ra. Ces mesures ont été faites en collaboration avec M. Falk Vairant [F10].

II. Dispositif expérimental. — La méthode est basée sur la mesure des coïncidences entre les rayons α et les électrons de conversion.

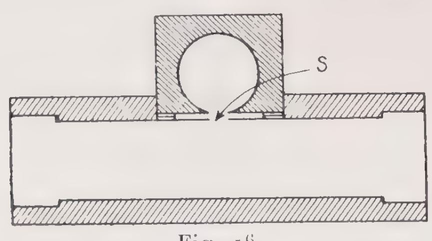


Fig. 16.

Nous nous sommes servis d'un système de deux compteurs en croix comme l'indique la figure 16.

Le support de source, constitué, en général, par des feuilles minces de polyvinyl était placé entre deux disques d'aluminium de 1/10 mm

d'épaisseur possédant un trou central de 3 mm. de diamètre. Ces deux disques étaient introduits dans le logement S (fig. 16) de telle sorte que lorsque les deux compteurs étaient en fonctionnement la source se trouvait à environ 2/10 mm. de la paroi interne des compteurs. On pouvait placer entre les disques et les compteurs des écrans d'épaisseur variable.

Ce système de compteurs était placé sous une cloche de grand volume que nous remplissions avec le mélange classique (1 cm. d'alcool, 9 cm. d'argon commercial). Les préamplificateurs, amplificateur à coïncidence et échelles étaient ceux fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique. Nous pouvions compter simultanément les coïncidences entre les deux compteurs et les impulsions arrivant dans chaque compteur.

Nous avons vérifié qu'avec des particules α les paliers obtenus étaient semblables à ceux obtenus avec des électrons.

III. Principe de la méthode. — La méthode consiste essentiellement à étudier la variation du rapport entre le nombre de coïncidences et le taux de comptage dans les compteurs en fonction de l'épaisseur et de la nature (Au ou Al) des écrans.

Dans la suite nous désignerons par :

« Absorption symétrique » les courbes d'absorptions obtenues lorsqu'on dispose de chaque côté de la source des écrans de même nature et de même épaisseur.

« Absorption dissymétrique » les courbes d'absorption tracées avec sur un des compteurs un écran fixe et sur l'autre des écrans d'Au ou d'Al d'épaisseur variable.

Nous préciserons tout de suite que dans l' « absorption dyssimétrique » on pouvait choisir l'écran fixe en Au et d'épaisseur telle que tous les électrons de conversion du rayonnement γ de 68 kev soient arrêtés tandis que le rayonnement α pouvait encore le traverser. On peut alors, en négligeant les rayonnements autres que le rayonnement α et le rayonnement électronique de conversion du γ de 68 kev, écrire :

Absorption dissymétrique. — Schématisons le dispositif expérimental par la figure ci-contre et appelons N_1 et N_2 le nombre d'impulsions traversant les compteurs C_1 et C_2 et N_c le nombre de coïncidence par unité de temps (minutes).

écran d'épais^r variable
(Al ou Au)
C_2
Source
écran fixe C_1
(6,3 mg/cm² Au)

Fig. 17.

Nous aurons :

$$N_1 = Nk_\alpha$$

$$N_2 = Nk'_\alpha + pNk_e$$

$$N_c = Nk_e k_\alpha p$$

où N est le nombre de désintégrations par minute ; k_α, k'_α, k_e les facteurs de transmissions des écrans (compte tenu de l'angle solide) et p le nombre d'électrons de conversion émis par désintégration.

On en déduit $\frac{N_e}{N_1} = pk_e$.

On trace la courbe $\frac{N_e}{N_1}$ en fonction de l'épaisseur de l'écran interposé entre la source et le compteur C_2. Cette courbe extrapolée pour un écran d'épaisseur nulle permet de déterminer la valeur $(pk_e)_0$.

Remarquons que k_e est de la forme $k_e = \omega . a_e$ où ω est l'angle solide géométrique du système (voisin de 1/2 en unité 4π).

a_e est le facteur de transmission proprement dit de l'écran égal à 1 pour un écran d'épaisseur nulle.

On aura donc :

$$\frac{N_c}{N_\alpha}_{\text{épaisseur d'écran } 0} = \omega p.$$

Des expériences avec les α du Po nous ont permis de déterminer ω.

Absorption symétrique. — On peut écrire de même :

$$N_1 = N_2 = Nk_\alpha + Npk_e$$

$$N_c = 2Nk_\alpha . pk_e$$

$$\frac{N_c}{2Nk_\alpha} = pk^e$$

C2
source
C1
écrans de
même nature et
de même épaisseur

Fig. 18.

N peut être connu par une mesure indépendante (à l'électromètre). $k_\alpha = \omega a_\alpha$ est aisément déterminé comme nous allons le montrer lorsqu'on connaît ω et le parcours des α dans Au et Al.

IV. Causes d'erreurs dans la détermination de p. — 1° *Rayonnements autres que le rayonnement α et le rayonnement de conversion dû au γ de 68 kev.* — Nous avons vu que les travaux à l'appareil Wilson et aux plaques photographiques montraient qu'il n'existait aucun autre rayonnement électronique d'intensité appréciable (certainement inférieur à 1 o/o du rayonnement étudié).

Le rayonnement L d'intensité de l'ordre de 1 o/o (en désintégration) n'aura pas une efficacité importante dans notre dispositif. On peut l'estimer au maximum à 10 o/o. Les coïncidences entre le rayonnement L et les électrons de conversion ou les α seront donc négligeables en première approximation. De manière à ne pas tenir compte des coïncidences entre les électrons Auger et les électrons de conversion ou les α nous commencerons les courbes d'absorption vers 0.5 mg./cm².

Enfin s'il existe des photons beaucoup plus mous que 10 kev e

ayant de ce fait une grande efficacité dans le gaz des compteurs leur présence sera révélée par une différence entre les courbes d'absorption dans Au et Al.

2° *Rayonnements secondaires dus au passage des α dans les écrans.* — Avec des sources de polonium nous avons étudié les coïncidences dues aux rayonnements produits dans les écrans par le passage des α. Ces expériences nous ont montré que ce phénomène était au plus de l'ordre de 0,7 o/o dans Al et non décelable dans Au.

VI. Résultats obtenus pour I_0. — La figure 19 représente la variation de (pk_e) en fonction de l'épaisseur des écrans variables dans les dispositifs dissymétrique et symétrique pour Au et Al.

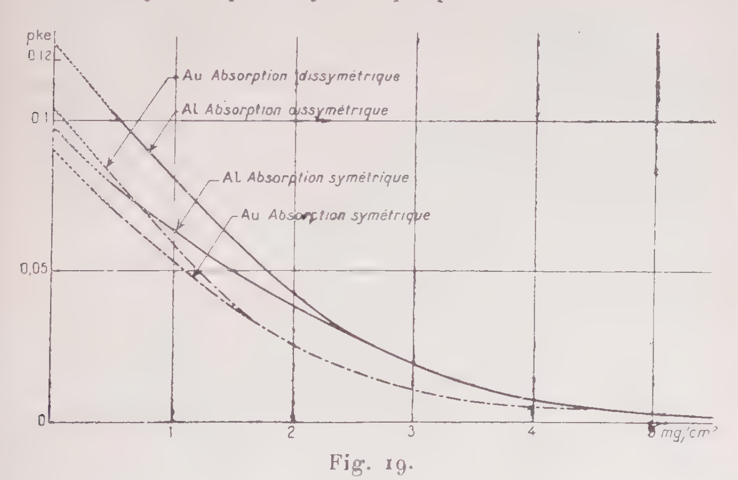


Fig. 19.

De l'étude de ces courbes on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les courbes représentant la variation de (pk_e) ne présentant pas de différences fondamentales nous en concluons que les coïncidences sont dues à un rayonnement électronique.

2° Le parcours maximum de ces électrons, obtenu au moyen des coïncidences (~ 5 mg./cm²) correspondant à une énergie de 50 kev environ et est en accord avec l'énergie des électrons de conversion du rayonnement γ de 68 kev.

3° Nous n'avons pas tenu compte des mesures effectuées avec la source nue, les coïncidences pouvant alors être dues à des effets perturbateurs (noyaux de recul, électrons Auger).

4° Cependant les valeurs de pk_e obtenues avec Al sont légèrement supérieures à celles obtenues avec Au.

Nous avons interprété cette différence par les faits suivants :

— que nous mesurons l'absorption d'électrons non canalisés ;

— que dans Al certaines coïncidences peuvent être dues à la production de rayons X secondaires comme l'a montré l'étude du Po ;

— que certains rayonnements X secondaires liés à la conversion interne (rayonnement M par exemple) sont absorbés très différemment par l'Au et l'Al.

5° On note également une différence entre l'absorption « symétrique » et dissymétrique. Cette différence peut s'expliquer par le phénomène de réflexion (backscattering). Ce dernier se compense dans l'absorption symétrique tandis que dans l'absorption dissymétrique un des écrans est formé de 6,3 mg./cm² d'Au qui arrête tous les électrons. Le phénomène est donc plus important dans l'absorption Au épais/Al mince que dans Au épais/Au mince ce qui est nettement visible sur le graphique et en faveur de cette interprétation.

6° Ces courbes conduisent à une valeur de (pk_e) pour l'absorbant o comprise entre 0,9 et 0,13. Si on tient compte des arguments ci-dessus on est conduit à adopter les valeurs obtenues dans l'absorption symétrique. Enfin, l'absorption symétrique dans Al nous paraît la plus probable. On voit, en effet, que l'absorption des α dans Au ne devient linéaire qu'à partir de ~ 4 mg./cm², la détermination de k_α est très délicate entre 0 et 4 mg./cm² région dans laquelle sont absorbés les électrons de conversion.

En admettant ce résultat on trouve $p = 0,22$ électron de conversion par désintégration.

VII. Conclusions. — Ce dernier résultat est en accord très satisfaisant avec les mesures obtenues par la structure fine et le rayonnement, et montre que pour l'ionium la relation $N = N_e + N_\gamma$ se trouve satisfaite.

Nous avons exposé au chapitre II les raisons qui permettent de penser que les résultats obtenus à l'appareil Wilson sont corrects en ce qui concerne la répartition énergétique et peuvent être erronés en ce qui concerne la détermination des intensités. Nous avons de même, en collaboration avec Mlle G. Albouy et M. P. Falk-Vairant entrepris une nouvelle étude à l'aide des émulsions sensibles aux électrons. En particulier nous avons amélioré les conditions d'imprégnation (pH ~ 7). Les nouveaux résultats sont en accord avec nos mesures aux compteurs. Ces nouvelles mesures ont d'ailleurs porté sur l'ionium et le radio-thorium.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre nous comparerons les données expérimentales sur la conversion interne avec les résultats théoriques et nous discuterons plus en détail quelques cas particuliers.

I. — Comparaison des calculs théoriques des coefficients de conversion interne et des résultats expérimentaux.

De nombreux coefficients de conversion ont été publiés ; on peut remarquer que les résultats sont plus particulièrement abondants pour certaines valeurs de Z. Nous avons donc tracé (fig. 20 et 21) les

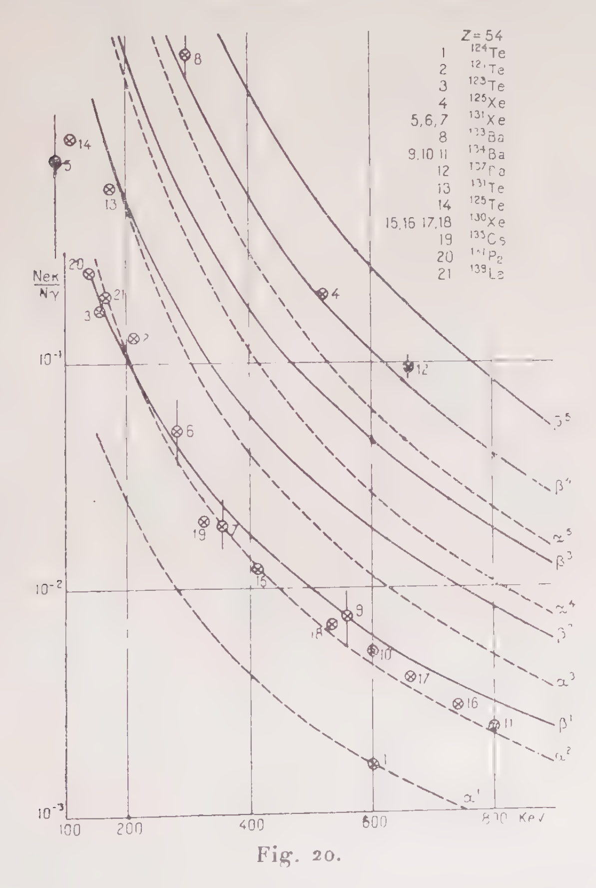


Fig. 20.

courbes théoriques des coefficients de conversion dans la couche K pour Z = 54 et 83 ; ces courbes sont extraites des tables de Rose. Etant donné la faible précision des déterminations expérimentales nous avons reporté sur chaque courbe les points obtenus pour des valeurs de Z voisines de celle pour laquelle la courbe a été tracée. En général,

ces points se groupent le long des courbes théoriques d'une manière très satisfaisante. Cette remarque est importante parce qu'elle permet de penser qu'il est possible de déduire correctement de la connaissance du coefficient de conversion interne la nature et la polarité du rayonnement ; d'autre part, elle confirme expérimentalement qu'en

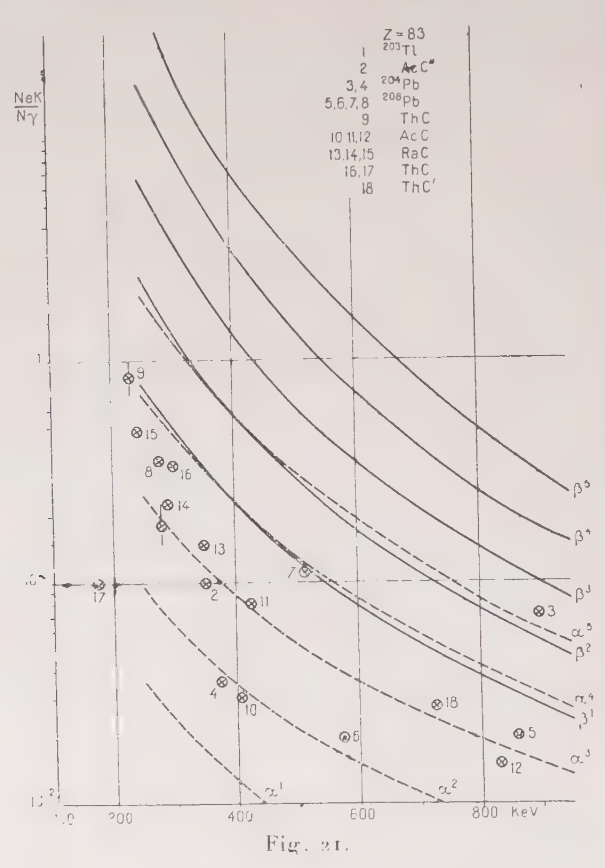


Fig. 21.

général le rayonnement émis par un noyau est un pur multipole comme l'a montré M. Weisskopf. Il était, en effet, couramment admis que lors d'une transition entre 2 états dont les moments angulaires étaient J et J' le rayonnement émis était 2^l polaire électrique ou un mélange en proportion à peu près égale de rayonnement 2^{l+1} polaire électrique et 2^l polaire magnétique suivant les parités ($l = |J - J'|$). Dans ce dernier cas le coefficient de conversion interne ne pouvait évidemment se situer sur aucune courbe théorique.

Un examen plus attentif suggère cependant les remarques suivantes :

1° Au voisinage de $Z = 54$, les courbes théoriques des coefficients de conversion des rayonnements électriques et magnétiques forment 2 réseaux qui se superposent partiellement ; la courbe relative au rayonnement $M(l)$ étant très proche de celle relative au rayonnement $E(l + 1)$. Dans ces conditions la mesure du coefficient de conversion ne permet pas de distinguer un rayonnement $M(l)$ d'un rayonnement $E(l + 1)$, ni *a fortiori* un mélange des 2 rayonnements.

2° Par contre pour $Z = 83$ les 2 réseaux de courbe se séparent plus nettement et les coefficients de conversion β_K^l d'un rayonnement $M(l)$ sont du même ordre de grandeur que les coefficients d'un rayonnement $E(l + 3)$. S'il existe des transitions pour lesquelles le rayonnement est un mélange de $E(l + 1)$ et de $M(l)$ le coefficient de conversion se situera nettement en dehors des courbes donnant β_K^l et α_K^{l+1}.

Or, on peut remarquer de plus que pour $Z \approx 54$ il existe très peu de rayonnements correspondants à $M(2)$, $E(3)$ ceux observés étant en général $E(2)$ ou $M(1)$, ou d'un ordre polaire plus élevé. Sur 20 coefficients de conversion mesurés 15 se situent nettement sur les courbes $\alpha_K^{(2)}$ et $\beta_K^{(1)}$, alors qu'un seul se situe sur $\alpha_K^{(3)}$ ou $\beta_K^{(2)}$ cette valeur étant d'ailleurs probablement entachée d'une erreur considérable (il s'agit, en effet, d'un état métastable dont la période conduit plutôt à un rayonnement $M(4)$.

Pour $Z = 83$ on note au contraire que de nombreux points expérimentaux paraissent indiquer qu'on a affaire à des rayonnements $E(3)$.

Il s'agit des γ suivants (tableau IV).

TABLEAU IV

Transition	E (kev)	Transition	E (kev)
AcC → AcC″	350	^{194}Au → ^{194}Pt	328
AcB → AcC	425	^{195}Au → ^{195}Pt	96
»	829	»	129
RaB → RaC	294	Hg → ^{203}Tl	279
»	350		
ThC → ThC′	726		
ThC″ → ThD	810		

Mais comme la courbe qui donne les coefficients $\alpha_K^{(3)}$ se situe entre les courbes $\alpha_K^{(2)}$ et $\beta_K^{(1)}$ correspondant aux rayonnements $E(2)$ et $M(1)$ on a le choix entre 2 hypothèses :

— les rayonnements γ sont dus à 2^3 pole électrique ;
— ou ce sont des mélanges de rayonnements quadripolaire électrique et dipolaire magnétique.

Il est important de vérifier la polarité de ces γ puisque la première hypothèse conduirait à admettre qu'on observe fréquemment des rayonnements 2^3 polaire électriques contrairement à ce qui se passe pour $Z \simeq 50$.

Il semble donc qu'il soit intéressant d'étudier plus particulièrement ces transitions. Les coefficients de conversion interne que nous donnons pour les radioéléments naturels sont extraits de travaux déjà anciens de Surugue et Li en ce qui concerne les dépôts actifs de l'Acrium et du Radium [35]. Par contre le dépôt actif du Thorium a été récemment repris par Martin et Richardson [H4].

a) *Comparaison des résultats avec les périodes des transitions*

TABLEAU V

		E (kev)	α_K	T_{exp}	Rayonnement d'après α_K	Rayonnement d'après T_{exp}
1	^{44}Sc	271	0,07 ± 0,01	57 ± 2 h.	E4 ou M4	E4 ou M4
2	^{46}Sc	180	1	20 sec.	»	M3
3	^{69}Zn	450	0,06	13,8 h.	M4 ou E5	M4
4	^{87}Sr	386	0,15	2,7 h.	»	»
5	^{97}Nb	747	0,016	60 sec.	»	»
6	^{111}Cd	247	0,054 ± 0,005	8 ± 1.10^{-8} sec.	E2	E2
7	^{111}Cd	143	6,7	48,6 mn.	M3 ou E4	E4
8	^{112}In	160	7	23 »	M3 ou E4	»
9	^{113}In	393	2,3 ± 0,6 / 0,7	105 »	M5 (?)	M4
10	^{114}In	192	4 — 9 (?)	48 jours	M4 ou E5	»
11	^{115}In	340	1 ± 0,3	4,5 h.	»	M4
12	^{122}Sb	140	12	3,5 mn.	M3 ou E4	M3
13	^{135}Xe	520	0,2	12 »	M4	M4
14	^{133}Ba	300	2,4 ± 0,6	38 h.	»	»
15	^{137}Ba	663	0,097	158 sec.	»	»
16	^{171}Tm	113	1,3	$2,5.10^{-9}$ sec.	E2	E2
17	^{170}Yb	83	0,4	$1,6.10^{-9}$ »	»	»
18	^{197}Au	275	0,5	7,4 sec.	M1 ou E4	E4
19	^{197}Hg	133	0,53	7.10^{-9} sec.	E2	E2
20	^{197}Hg	164	4,6	24 h.	M2 ou E5	M4
21	^{199}Hg	368	7	44 mn.	M4 ou M5	»
22	^{204}Pb	905	0,075	66 »	M2 ou E5	E5
23	^{204}Pb	374	0,036	3.10^{-7} sec.	E2	M2
24	UX_2	394	0,5	13 h.	E5	M4 / E5 (?)

Les périodes sont corrigées du rapport d'embranchement s'il y a lieu.

isomériques. — Nous avons relevé les cas pour lesquels on a mesuré à la fois la période de la transition et le coefficient de conversion interne du γ correspondant. Nous avons effectué la détermination de la polarité de la radiation d'après la période à partir des formules préconisées par M. Weisskopf.

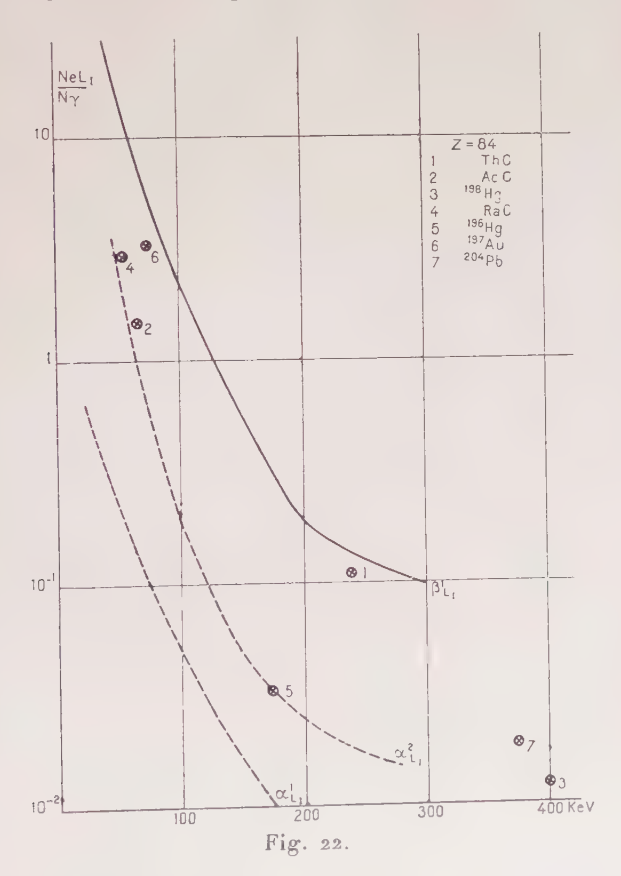


Fig. 22.

Le calcul direct de la période donne la période T_γ sans tenir compte du coefficient de conversion, on sait que la période mesurée T_{exp} se déduit de T_γ par la relation.

$T_{exp} = T_\gamma \frac{1}{1+\alpha}$ ou α est le coefficient de conversion. Nous avons utilisé la valeur théorique de α donnée par les tables de Rose. Le tableau V résume l'ensemble des résultats.

Du fait du chevauchement des courbes donnant α_K et β_K il y a, en

général, ambiguïté dans la détermination de la polarité et de la mesure du rayonnement par le coefficient de conversion mais, en général, l'accord est excellent entre les deux séries de résultats.

c) *Conversion dans la couche* L. — Du point de vue théorique comme du point de vue expérimental on ne possède que des données

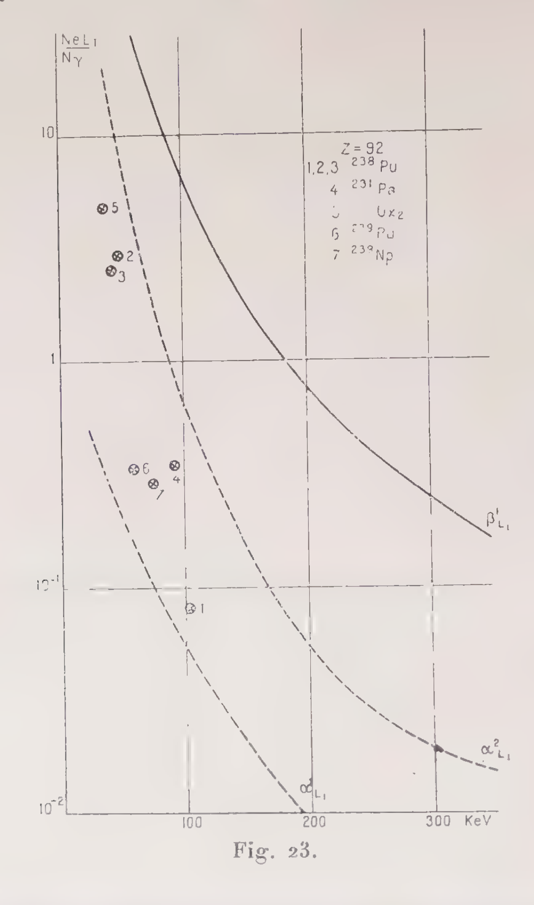


Fig. 23.

très fragmentaires. Les figures 22 et 23 reproduisent les courbes calculées d'après Gellman, Griffith et Stanley (G2). Le tableau VI résume les comparaisons qu'on peut effectuer entre les déterminations de la nature des rayonnements à partir de α_K et de α_L.

Les valeurs expérimentales de α_L sont données globalement pour la couche L alors que les calculs ont été faits pour la sous-couche L_I; cependant il est probable que pour tous ces rayonnements d'ordre polaire peu élevé dont l'énergie est nettement supérieure à l'énergie

Tableau VI

	E (kev)	α_K	Rayonnement d'après α_K	α_{L_I}	Rayonnement d'après α_{L_I}
^{198}Hg	411	3.10^{-2}	E_2	$1,25.10^{-2}$	E_2
ThC	238	0,7 à 1	M_1	0,11	M_1
^{196}Hg	175	0,115	E_2	0,034	E_2
^{111}Cd	173	0,07	M_1	0,01	M_1 ou E_2
^{123}Te	160	0,17	M_1	0,02	M_1 ou E_2
^{204}Pb	374	0,0[illegible]6	E_2	0,018	E_2 (?)
^{208}Pb	510	0,11	M_1	0,11	M_1

de liaison de la couche K la contribution des sous-couches L_{II} et L_{III} est négligeable. Il semble que pour les rayonnements magnétiques plus mous et d'ordre polaire élevé il n'en soit pas ainsi. Les calculs de Tralli et Lowen montrent en effet que la conversion dans la sous-couche L_{III} peut devenir largement prépondérante. Du point de vue expérimental Rosenblum et Valadares ont attiré l'attention sur un certain nombre de cas où la conversion dans L_{III} est du même ordre de grandeur que la conversion dans L_I, nous avons rassemblé les données sur quelques rayonnements pour lequels on a étudié la conversion dans les sous-niveaux de la couche L.

A l'exception des raies de 129 kev du $MsTh_2$ et de 158 kev du ^{199}Hg les autres rayonnements sont uniquement convertis dans la couche L.

Ce domaine n'a pas été étudié théoriquement. On peut cependant remarquer que les deux transitions de 158 kev de ^{199}Hg et de 57,4 kev de ^{192}Ir semblent avoir un ordre polaire 3, la période pour ^{192}Ir, étant de plus en accord avec un rayonnement magnétique M(3). Par contre la transition de 65 kev dans AcC serait un quadripole électrique.

Du point de vue expérimental l'étude de la conversion dans les sous-niveaux de la couche L paraît donc être importante pour l'étude des états excités de basse énergie.

Il est évident qu'il est aussi très intéressant d'examiner si les rayonnements signalés dans le tableau VII comme ayant une conversion « anormale » dans la couche L_{III} présentent une période décelable, telle qu'on peut l'attendre si ces rayonnements sont magnétiques et d'un ordre polaire supérieur à 2.

On peut rapprocher de ces considérations une étude au spectrographe semi-circulaire de la désintégration du ^{231}Pa de Keller et Cork [K 1].

TABLEAU VII

	Energie en kev	Niveau dans lequel a lieu la conversion	Intensité relative	Observations
RaB	54	L_I	17	
		L_{II}	5	
		L_{III}	1	
		M_I	11	
		N_I	8	
RaD	47	L_I	50	
		L_{II}	2	
		L_{III}	0,5	
		M_I	20	
		N_I	10	
$MsTh_2$	58	L_I	100	
		L_{III}	80	
		M_I	65	
		N_I	45	
	79	L_I	6	
		L_{III}	4	
	129	L_I	35	
		M_{III}	25	
		M_I	22	
		N_I	6	
Pa	95	L_I	60	
		L_{III}	40	
		M_I	40	
RdAc	31	L_I	20	
		L_{III}	20	
		M_I	15	
	45	L_I	50	
		L_{II}	20	
		L_{III}	25	
		M_I	10	
AcC	65	L_I	100	serait un pur quadripole électrique d'après α_{L_1}
		L_{II}	10	
^{199}Hg	158	L_I	100	serait un multipole d'ordre 3 d'après $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$
		L_{III}	55	
^{192}Ir	57,4	L_I	100	période $T = 1,5$ mn. pourrait être M_3 d'après T.
		L_{III}	60	

II. — Résultats apportés par la considération des rapports $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$, $\frac{\beta_K}{\beta_L}$.

Les courbes théoriques tracées pour les rapports ne sont valables que dans des domaines très restreints au voisinage des valeurs pour lesquelles elles ont été calculées comme l'ont montré les calculs de Rose. Elles sont probablement inutilisables pour les Z élevés en particulier. Cependant du point de vue expérimental on connaît un certain nombre de rapports $\frac{N_{eK}}{N_{eL}}$. Nous avons groupé ces résultats

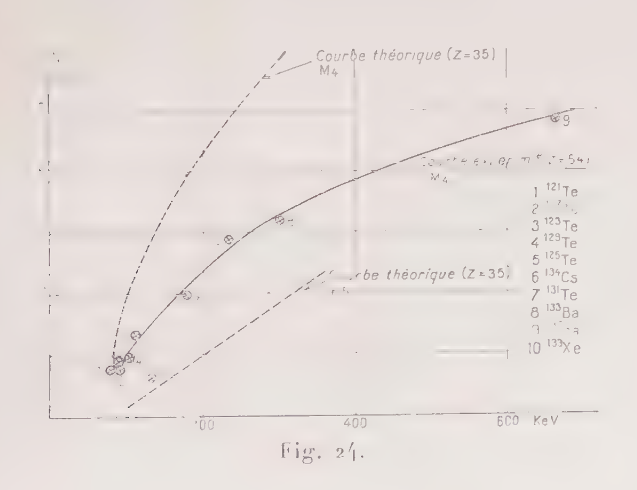


Fig. 24.

pour $52 \leqslant Z \leqslant 56$; dans cette région il existe en effet beaucoup de transitions isomériques dont la période, d'après les formules de M. Weisskopf, conduit à leur attribuer une désexcitation par un pur rayonnement M(4). Nous avons vu que pour certaines de ces transitions le coefficient de conversion a été mesuré et que ce dernier leur attribuait aussi un rayonnement M(4).

La figure 24 représente la variation de $\frac{K}{L}$ en fonction de l'énergie pour ces transitions isomériques. Un calcul théorique doit permettre aussi dans ce cas de déterminer si la courbe expérimentale est en accord avec des rayonnements M(4). Pour les Z plus élevés les valeurs ne sont pas suffisamment nombreuses pour qu'on puisse tracer des courbes expérimentales.

III. — Retour sur les transitions γ accompagnant les émissions $I_0 \rightarrow$ Ra et RTh $\rightarrow$ ThX.

1° $I_0 \rightarrow Ra$. — Les résultats obtenus ont montré qu'il y avait 22 électrons de conversion par 100 désintégrations correspondant à la désexcitation du niveau de 68 kev (chap. IV). L'étude au spectrographe semi-circulaire de Rosenblum et Valadares permet de répartir ces électrons en 4 raies d'intensité relative A : 100, B : 95, C : 50, D : 25, soit respectivement : 8,1, 7,8, 4,1 et 2 électrons de conversion par 100 désintégrations.

La première de ces raies est certainement la raie de conversion dans la couche L_I du rayonnement de 68 kev ; quelle que soit l'interprétation donnée aux autres raies on peut calculer le coefficient de conversion α_{L_I}. Les travaux de Mme I. Curie donnent en effet $N_\gamma = 0,85$ photon par 100 désintégrations. On a donc :

$$\alpha_{L_I} = \frac{8,1}{0,85} = 9,5.$$

D'après les figures 22 et 23 ce rayonnement serait un dipole magnétique. Il est cependant vraisemblable qu'un rayonnement E(3) aurait approximativement le même coefficient de conversion. Ces deux hypothèses semblent improbables pour les raisons suivantes :

— Un rayonnement E3 aurait une période de l'ordre de quelque dizième de seconde. Or, expérimentalement nous avons pu étudier les coïncidences α-électrons de conversion, le temps de résolution des appareils de mesure étant d'environ de $0,5.10^{-6}$ sec.

— Un rayonnement M1 ne peut pas être en cascade directe avec une particule α dans les noyaux dont $J = 0$ puisqu'une particule α emporte la même parité qu'un rayonnement électrique.

Actuellement il ne semble donc pas qu'on puisse obtenir une représentation simple de tous les résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons fait usage de trois techniques :
— appareil Wilson ;
— émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons ;
— compteurs en coïncidences.

Nous avons pu mettre en évidence les points suivants :

1° A l'aide de l'appareil Wilson à basse pression nous avons montré que le rayonnement accompagnant les transitions Ac → RdAc, $MsTh_1$ → $MsTh_2$ pouvait s'interpréter comme étant dû à la conversion d'un rayonnement γ de 37 kev pour Ac et d'environ 30 kev pour $MsTh_1$, et que les spectres β n'étaient pas décelables avec nos conditions expérimentales ; la limite inférieure de l'énergie des électrons observables se situant vers 3 à 5 kev.

2° Par la même méthode nous avons étudié le rayonnement de conversion d'énergie inférieure à 100 kev du Protactinium, nous avons déduit de la répartition énergétique deux raies nouvelles de 44 et 55 kev et retrouvé le rayonnement de 95 kev signalé par L. Meitner. Ces rayonnements γ ont été confirmés par l'étude de la structure fine.

3° Dans les mêmes conditions nous avons examiné la répartition énergétique des électrons de conversion accompagnant la transmutation I_o → Ra et montré que le rayonnement de 68 kev était fortement converti.

4° A l'aide des émulsions sensibles aux trajectoires individuelles d'électrons nous avons montré qu'il était possible d'étudier les rayonnements de conversion accompagnant les émissions α et appliqué cette méthode à l'ionium, au radio-thorium, à l'uranium 234 et au plutonium 239.

5° Pour U_{II} nous avons mis en évidence un fort rayonnement de conversion (~ 30 électrons pour 100 désintégrations). Ce rayonnement laisse prévoir une raie de structure fine α très importante à environ 55 kev du niveau fondamental.

6° Le ^{239}Pu étudié avec Mlle G. Albouy offre un spectre d'électrons de conversion correspondant principalement à la désexcitation du niveau de 50 kev de 235 U.

7° La recherche du nombre d'électrons de conversion par désintégration accompagnant la transmutation I_o → Ra a fait l'objet d'un travail spécial. Nous avons pu montrer, avec P. Falk-Vairant qu'il y avait accord entre les données de la structure fine α, du rayonnement L, et de l'étude des rayonnements électroniques. Cette étude a été faite à l'aide de compteurs travaillant en coïncidence.

8° Nous avons effectué une comparaison entre les différents résultats expérimentaux et la théorie de la conversion interne. Nous avons

pu remarquer que l'accord est, en général, satisfaisant et que le coefficient de conversion peut contribuer efficacement à la connaissance de la nature et de la parité du rayonnement. Cette comparaison a mis en évidence un certain nombre de transitions intéressantes à étudier expérimentalement et apporté quelques arguments en faveur des nouvelles hypothèses de M. Weisskopf sur la théorie du rayonnement.

Travail effectué au Laboratoire Curie
de l'Institut du Radium
sous la direction de Mme I. Joliot-Curie.

BIBLIOGRAPHIE

[A1] P. Axel, S. M. Dancoff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 892.
[A2] G. Albouy. — *C. R.*, 1950, **230**, 1351.
[A3] G. Albouy, J. Teillac. — *C. R.*, 1951, **232**, 326.
[A4] G. Albouy, H. Faraggi, M. Riou, J. Teillac. — *C. R.*, **229**, 435.
[A5] G. Albouy, J. Teillac — *C. R.*, 1950, **230**, 945.
[B1] Black. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **166**, 632.
[B2] Butt et Brodie. — Proc. of the Harwell Nuclear Physics conferences. Septembre 1950, 96.
[B3] P. Benoist. — Communication privée.
[C1] L. Cranberg. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 155.
[C2] E. Cotton. — *Thèse Paris*, 1950.
[C3] I. Curie, F. Joliot. — *Journ. Phys. Ra*, 1931, **2**, 20.
[C4] I. Curie. — *Journ. Phys. Ra*, 1949, **10**, 381.
[D1] S. M. Dancoff et P. Morrison. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 122.
[D2] S. D. Drell. — *Phys. Rev*, 1949, **75**, 132.
[D3] C. C. Dilworth, G. Occhialini, L. Vermaesen. — *Bull. Centre Phys. Nucléaire (Bruxelles)*, février 1950.
[D4] R. Daudel, M. Jean, M. Lecoin. — *Journ. Phys.*, 1947, **8**, 238.
[E1] R. R. Edwards, P. E. Danon, H. M. Schwartz. — *Bull. Ann. Phys. Soc.*, nº 1, février 1951, 46.
[F1] M. Frilley. — *Thèse Paris*, 1928.
[F2] J. B. Fisk. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **143**, 674.
[F3] R. H. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, 1.
[F4] H. Faraggi. — *Thèse Paris*, 1950.
[F5] M. Frilley. — *C. R.*, 1944, **218**, 505.
[F6] M. Frilley, S. T. Tsien. — *C. R.*, 1945, **220**, 144.
[F7] N. Feather. — Classical Radiactivity, *Nucleonics*, juillet 1949.
[F8] M. Frilley, J. Surugue, S. T. Tsien. — *Journ. Phys. Ra*, 1946, **7**, 350.
[F9] N. Feather. — *Reports of progress in physics*, 1940, **7**, 66.
[F10] P. Falk-Vairant, J. Teillac. — *Journ. Phys. Ra*, 1951, **12**, 659.
[G1] B. A. Griffith, J. P. Stanley. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 534.

[G2] H. Gellman, B. A. Griffith, J. P. Stanley. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 866.

[G3] M. L. Goldberger. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1119.

[G4] M. Goldhaber, C. O. Muchlhause, S. H. Turkel. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 372.

[G5] G. Scharff-Goldhaber, E. der Mateosian, M. Mac-Keown, A. W. Sunyar. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 325.

[H1] H. R. Hulme, N. F. Mott, F. Oppenheimer, H. M. Taylor. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936. **155**, 315.

[H2] M. H. Hebb, G. E. Uhlenbeck. — *Physica*, 1938, **5**, 605.

[H3] M. H. Hebb, E. Nelson. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 486.

[H4] E. Haggstrom. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 144.

[I1] D. Ivanenko, V. Lebedew. — *Journ. Phys. Theor. et experim. U. R. S. S.*, 1950, **20**, 91.

[J1] F. Joliot. — *Journ. Phys. Ra*, 1934, **5**, 216.

[J2] J. Jarvis. — *Proc. of the Harwell Nuclear Physics conference*, septembre 1950.

[K1] H. B. Keller, J. M. Cork. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1030.

[L1] M. Laporte et J. Teillac. — *Journ. Phys. Ra*, 1948, **9**, 253.

[L2] M. Lecoin. — *Thèse Paris*, 1947.

[L3] Lee, Libby. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 251.

[L4] M. Lecoin, M. Perey, J Teillac. — *Journ. Phys. Ra*, 1949, **10**, 33.

[L5] M. Lecoin, M. Perey, M. Riou. — *Journ. Phys. Ra*, 1949, **10**, 390.

[L6] M. Lecoin, M. Perey, S. T. Tsien. — *Cah. de Phys.*, 1944, **26**, 10.

[L7] M. Lecoin, M. Perey, M. Riou, J. Teillac. — *Journ. Phys. Ra*, 1950, **11**, 227.

[M1] L. Meitner. — *Phys. Z. Dtsch.*, 1918, **19**, 257.

[M2] R. L. Macklin, G. B. Knight. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 435.

[M3] L. Meitner. — *Zeit. f. phys.*, 1928, **50**, 15.

[M4] D. G. E. Martin, H. O. W. Richardson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 223; *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **195**, 287.

[O1] Ouang, J. Surugue, S. T. Tsien. — *C. R.*, 1943, **217**, 535.

[R1] J. R. Reitz. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 10.

[R2] M. E. Rose, G. H. Goertzel, B. I. Spinrad, J. Haar, P. Strong. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.

[R3] S. Rosenblum, M. Valadares. — *C. R.*, 1951, **232**, 501.

[R4] J. Ratier. — Interaction entre le noyau et son cortège électronique (Edition de la *Revue d'optique théorique et instrumentale*). Paris, 1949.

[R5] S. Rosenblum, E. Cotton, G. Bouissières. — *C. R.*, 1949, **229**, 825.

[R6] W. Rubinson, W. Bernstein. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, février 1951, nº 1, 47.

[R7] S. Rosenblum, M. Valadares. — *C. R.*, 1950, **230**, 384.

[R8] S. Rosenblum, M. Valadares, B. Goldschmidt. — *C. R.*, 1950, **230**, 638.

[R9] S. Rosenblum, M. Valadares, J. Vial. — *C. R.*, 1948, **227**, 1088.

[R10] M. Riou. — *Journ. Phys. Ra*, 1950, **11**, 185.

[R11] S. Rosenblum, M. Valadares. — *C. R.*, 1951, **232**, 501.

[R12] S. Rosenblum, M. Guillot, G. Bastin-Scoffier. — *C. R.*, 1949, **229**, 191.
[S1] R. G. Sachs. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 194.
[S2] L. Salgueiro et M. Valadares. — *Portug. Physica*, 1949, **3**, 21.
[S3] M. H. Studier. — Plutonium Project Report C. P. 3642 (sept. 1946).
[S4] E. Stahel, W. Johner. — *Journ. Phys. Ra*, 1934, **5**, 97.
[S5] J. Surugue. — *Thèse Paris*, 1936.
[T1] J. Thibaud. — *Ann. de Phys*, 1926, **10**, 73.
[T2] H. M. Taylor, N. F. Mott. — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **142**, 215.
[T3] N. Tralli, I. S. Lowen. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1541.
[T4] S. T. Tsien, C. Marty, B. Dreyfus. — *Journ. Phys. Ra*, 1947, **8**, 269.
[T5] S. T. Tsien. — *C. R.*, 1944, **218**, 503.
[T6] S. T. Tsien, C. Marty. — *C. R.*, 1945, **220**, 688, et *C. R.*, 1945, **221**, 177.
[T7] J. Teillac. — *C. R.*, 1949, **229**, 650.
[T8] J. Teillac. — *C. R.*, 1950, **230**, 1056.
[T9] J. Teillac. — *C. R.*, 1948, **227**, 1227.
[V1] M. Valadares. — *Portug. Phys.*, 1943, **1**, 35.
[V2] V. F. Weiskopff and J. Blatt (livre à paraître).
[V3] A. G. Ward. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1939, **35**, 322.
[Z1] B. Zajac, N. A. S. Ross. — *Nature*, 1949, **164**, 311.

LIVRES NOUVEAUX

Introduction à la Chimie Physique des surfaces, par T. Reis (Dunod, Editeur).

Le livre présenté par M. T. Reis est consacré aux phénomènes superficiels pour des liquides ou des solutions, et à ceux qui se présentent aux interfaces de deux liquides non miscibles, à l'exclusion des mélanges des genres émulsions ou mousses.

Les ouvrages en langue française sur ces questions sont, soit déjà anciens comme celui de Bouasse, soit plus spécialisés comme celui de P. Woog orienté vers les questions de lubrification, ou celui de Marcelin sur les solutions superficielles.

Issu initialement d'un cours professé à l'Ecole française des Ingénieurs de Beyrouth, enrichi ensuite grâce à l'ouverture de la documentation anglo-saxonne et à une mission de l'auteur aux U. S. A., cet ouvrage s'adresse plus particulièrement à des ingénieurs ou à des techniciens.

Après un rappel simplement énumératif de quelques-unes des théories modernes sur l'état liquide et de leurs principaux résultats, le développement proprement dit débute par l'étude de la surface d'un liquide ou d'une solution ; l'auteur décrit les différentes méthodes de mesure de la constante caractéristique de la tension superficielle : méthodes des tubes, des gouttes, méthodes d'arrachement, méthodes dynamiques, assez incertaines du reste, liées qu'elles sont à l'évolution et à la durée de « vie » des surfaces. γ est fonction pour un corps donné de la température et de la pression ; si l'influence du premier paramètre est correctement représentée par l'équation d'Eötvös pour les liquides non associés, il n'en est pas de même pour l'eau, les alcools, etc...

Les relations plus récentes entre γ et t, où s'introduisent « parachor » et « réochor » restent assez empiriques ; les relations viscosité-tension superficielle sont également abordées, mais toutes ces questions semblent souffrir des difficultés pour établir une théorie des liquides sûre et cohérente.

Quant aux phénomènes d'adsorption dans les solutions ils ont donné

lieu à de nombreuses vérifications expérimentales des équations de Gibbs-Duhem, de Traube, compliquées là aussi par les effets de vieillissement.

La deuxième partie est consacrée aux couches minces formées sur un liquide par des substances insolubles. Après la description des appareillages expérimentaux destinés à mesurer le travail d'étalement d'une couche, ou à déterminer la viscosimétrie superficielle, l'auteur s'étend plus spécialement sur l'étude des phases sous lesquelles peuvent se présenter les couches et qui comprennent outre les trois phases gazeuse, liquide, solide, des états spécifiques des couches minces « liquide détendu, état mésomorphe, super-liquide » et sur leurs transformations réciproques en s'appuyant sur de nombreux cas concrets.

Certains liquides forment des « lentilles » dont les caractéristiques géométriques sont liées au coefficient d'étalement, à la tension linéaire sur le périmètre de la lentille et au pH du liquide support.

Enfin, la dernière partie traite de l'interface entre deux liquides : le principe du développement est calqué sur celui de la partie précédente avec un chapitre sur les phénomènes électrocinétiques et électrocapillaires et les théories qui s'y rattachent.

L'ouvrage est de plus abondamment pourvu d'abaques, d'exemples sur des liquides déterminés, et de tables de données numériques. Une très abondante bibliographie complète ce livre destiné à tous ceux, ingénieurs ou techniciens, qui veulent se familiariser avec l'étude des phénomènes de surface.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2567. — 7-1952.

SPECTRES D'ABSORPTION A BASSE TEMPÉRATURE ÉTUDE DE N_2O GAZEUX ET DE NO GAZEUX ET LIQUIDE [1]

Par Janine MAYENCE

INTRODUCTION

L'étude des spectres d'absorption, dans un large domaine spectral, des corps sous leurs trois états : gazeux, liquide et solide présente un grand intérêt; elle permet la comparaison des structures dans ces différents états. Cette étude se révèle particulièrement intéressante lorsque le corps envisagé présente de brusques variations de propriétés en passant de l'état gazeux à l'état liquide. Ce travail se heurte toutefois à certaines difficultés expérimentales en raison des basses températures que l'on doit réaliser. Cette étude des états condensés par spectres d'absorption dans l'infra-rouge et l'ultra-violet peut s'accompagner tout naturellement d'une étude sur l'effet Raman dans les mêmes conditions.

Ce sont les oxydes de l'azote, N_2O et NO qui ont fait l'objet de nos recherches. On sait que les oxydes de l'azote forment un ensemble et que par action photochimique ou sous une influence énergétique quelconque il existe de nombreuses interactions entre eux.

D'autre part, la présence de N_2O_5 et de N_2O a été mise en évidence dans l'atmosphère par leur spectre infra-rouge. Celle de NO et de NO_2 est actuellement vivement discutée. On a la possibilité aujourd'hui d'obtenir des spectres de la haute atmosphère dans l'ultra-violet. La région intéressante se situant entre 1 500 et 2 000 Å. Il est donc possible d'essayer de reconnaître la présence de NO, auquel on attribue certains phénomènes d'absorption, par son spectre ultra-violet.

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences, soutenue le 16 décembre 1950 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Les oxydes de l'azote ont déjà été étudiés par différents auteurs, mais les renseignements que l'on possède ne sont encore que fragmentaires ; on connaît le spectre d'absorption infra-rouge et ultra-violet proche de NO et de N_2O gazeux ; aussi il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude dans la région de Schumann ; nous avons utilisé pour cela un spectrographe déjà construit au laboratoire et nous avons étudié N_2O et NO gazeux à la température ordinaire entre 2 300 et 1 400 Å.

Pour l'étude des liquides à basse température, nous avons mis au point plusieurs appareils cryostatiques, l'un spécial pour effet Raman, les deux autres pour étude de l'absorption. L'un de ceux-ci est un cryostat métallique qui peut servir à l'étude des spectres d'absorption dans divers domaines spectraux et également à l'étude de l'effet Raman, car il possède un système de quatre fenêtres permettant une observation transversale.

Les travaux sur les états condensés à basse température sont jusqu'à ce jour peu nombreux, du moins en ce qui concerne les spectres d'absorption. L'oxyde azotique liquide avait déjà été étudié entre 4 000 et 6 500 Å. Notre but a été de poursuivre cette étude ; nous avons obtenu le spectre d'absorption de NO liquide quantitativement dans l'infra-rouge jusqu'à 8 500 Å et qualitativement jusqu'à 2 μ ; et du côté des courtes longueurs d'onde nous avons montré que sous 1/10 mm. il est complètement absorbant à partir de 3 600 Å. Nous avons d'autre part obtenu le spectre Raman de NO liquide, qui montre deux raies Raman : une de grande fréquence 1 862 cm^{-1} et l'autre de basse fréquence 259 cm^{-1}.

La deuxième partie de notre travail comprend un essai d'interprétation théorique de nos résultats. Nous montrons que l'on peut valablement, pour l'étude du spectre continu, considérer N_2O comme une molécule diatomique et que la bande continue dont le maximum est à 1 840 Å peut être attribuée à la vibration N — N →← O. On calcule alors par la méthode de la réflexion, les coefficients d'absorption théoriques de la bande et on trace la courbe d'énergie potentielle de l'état excité.

On montre pour NO que la bande d'absorption dont le maximum est à 1 470 Å peut être attribuée à une transition entre l'état fondamental $^2\Pi$ et un état excité $^2\Pi$ situé à 45 500 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental.

Enfin à l'état liquide on peut attribuer au fait que les molécules NO sont polymérisées, l'apparition d'une raie Raman qui n'existe pas dans le spectre du gaz, et la différence qui existe entre les spectres d'absorption de NO à l'état gazeux et à l'état liquide.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A. — Appareils cryostatiques.

Notre but a été de réaliser des dispositifs permettant d'obtenir n'importe quelle température comprise par exemple entre + 20° C et — 190° C, et de maintenir la température désirée constante à ± 1/10 de degré, pendant un temps suffisamment long pour pouvoir faire de l'effet Raman d'une part et des mesures d'absorption d'autre part.

Les difficultés ne sont pas exactement les mêmes dans l'un et l'autre cas. Les poses Raman étant toujours très longues, il est nécessaire ici d'avoir un appareil de grande capacité. Pour les spectres d'absorption, comme nous voulons étudier le domaine de l'ultra-violet, il est nécessaire d'avoir une optique de quartz, et même de fluorine si nous voulons pouvoir utiliser l'appareil dans la région de Schumann et l'infra-rouge.

Les différents appareils que nous avons mis au point sous la direction de M. Vodar sont au nombre de trois :

— un cryostat spécial pour effet Raman (75) ;
— un cryostat à circulation d'air ;
— un cryostat entièrement métallique (46).

Ces trois cryostats ont été décrits en détail dans un article paru récemment au *Journal de Physique* (45). Nous n'en dirons ici que quelques mots.

1° **Le cryostat pour effet Raman** est principalement constitué de deux vases de Dewar concentriques. Le vase A contient le réfrigérant qui est l'azote liquide. Le vase B, dans l'enceinte duquel on peut faire un vide réglable selon la conductibilité thermique que l'on désire, contient la cuve Raman. On peut atteindre la température de — 160° C à partir de la température ambiante en 45 minutes. Le repérage de la température se fait avec un couple thermoélectrique Cu-constantan.

2° **Le cryostat à circulation d'air** est destiné aux mesures d'absorption dans l'infra-rouge et l'ultra-violet proches.

Un vase de Dewar argenté et horizontal est muni à son extrémité de deux fenêtres de quartz soudées sur le pyrex. De l'air comprimé préalablement refroidi circule dans un serpentin à spires jointives contenu dans le vase de Dewar. La cuve d'absorption est placée à l'intérieur du bloc cryostatique. L'air refroidi qui pénètre dans l'appareil sort d'un serpentin en cuivre plongé dans un vase de Dewar contenant de l'azote liquide. Un échangeur également en cuivre rouge permet de récupérer des frigories et de diminuer les pertes. On descend à — 160° C à partir de la température ambiante en 2 heures. La consommation d'azote liquide est assez importante.

3° **Cryostat métallique**. — Basé sur le principe du refroidissement par conductibilité thermique, il est construit de la façon suivante :

a) Principe (fig. 1). — La cuve d'absorption est placée dans une enceinte cylindrique (F) dans laquelle on peut faire le vide mais où on introduit ensuite une faible pression (1 cm.) d'air sec ou d'hydrogène. Elle est entourée par une chemise annulaire remplie d'air liquide ou d'azote liquide de préférence. Entre les parois de ces deux enceintes on peut faire un vide réglable qui permet de faire varier la conductibilité ; avant le refroidissement on introduit dans cette enceinte (D) de l'hydrogène sous une pression notable, lorsque la température désirée est atteinte, on fait un bon vide pour isoler la cuve de la source des frigories.

Enfin, une enceinte extérieure (C) dans laquelle on fait le meilleur vide possible (10^{-3} mm.) isole le cryostat du milieu extérieur ; elle isole également la réserve d'azote liquide constituée par un vase de forme sphérique d'une capacité d'environ 5 litres, analogue aux bidons commerciaux, et en communication directe avec le bain liquide annulaire ; cette réserve contient en outre du charbon actif qui une fois refroidi permet d'améliorer le vide. L'ensemble est en cuivre et chromé extérieurement.

On peut facilement descendre à — 180° C en une heure et demie à condition toutefois que l'on ait introduit de l'*hydrogène* dans l'enceinte (D). D'autre part, il est nécessaire que l'enceinte où se trouve la cuve soit isolée et que l'on puisse y introduire une faible pression d'hydrogène. Si, en effet, on y fait un bon vide, les échanges thermiques ne peuvent se faire que par rayonnement, la conductibilité devient nulle, le repérage et le contrôle de la température sont impossibles.

La consommation d'air liquide assez importante pendant la période de refroidissement en raison de la masse métallique devient ensuite assez réduite. La capacité de 5 litres du réservoir permet de tenir

12 heures à — 160° C. En mesurant le débit on trouve une perte de 0,25 litre d'air liquide par heure.

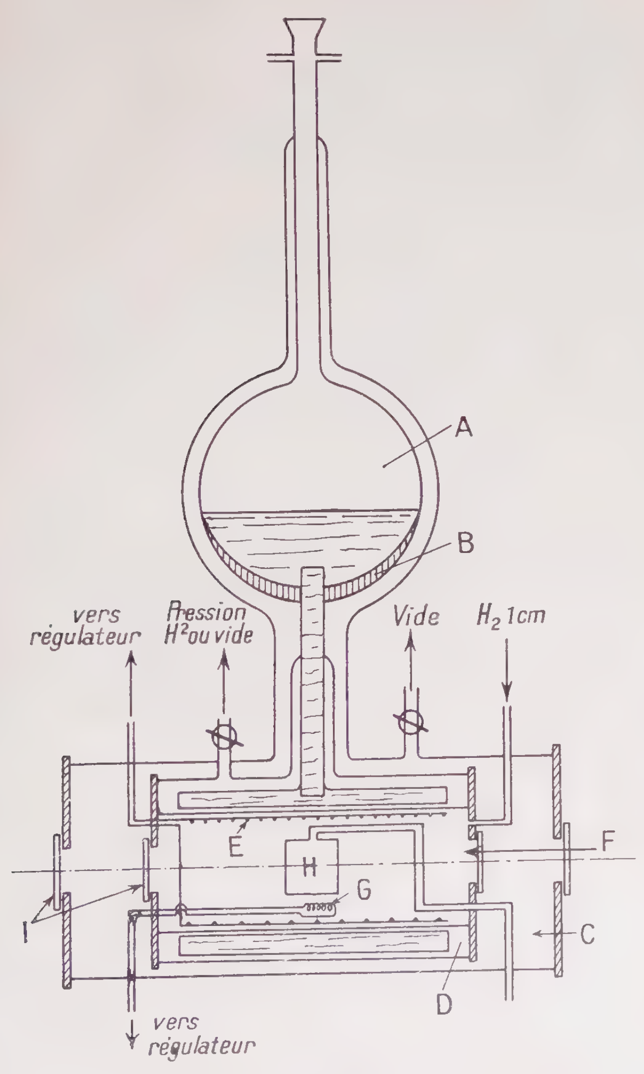


Fig. 1.

On peut calculer théoriquement les pertes des vases à air liquide à double paroi en appliquant la théorie du rayonnement à ce cas ; le

pouvoir réflecteur d'un métal chromé (ici du cuivre chromé) est d'environ 0,60 (73).

La proportion du rayonnement incident absorbé par le métal chromé est donc $\alpha = 0,40$.

Les constantes de rayonnement pour ces surfaces sont obtenues en multipliant les constantes du corps noir par α [1].

On suppose que le rayonnement renvoyé par chaque surface est réfléchi alternativement sur les deux surfaces jusqu'à ce qu'il soit complètement absorbé. L'énergie Q résultante est donnée par la formule suivante (58) :

$$Q = (J_1 - J_2) \frac{1}{2 - \alpha}$$

où J_1 et J_2 sont les constantes de rayonnement pour les surfaces chromées à leur température respective. La paroi externe est à $+ 20^\circ$ C et la paroi interne à $- 190^\circ$ C. D'autre part, pour un corps noir on a :

$$W = \sigma T^4 \qquad \text{avec} \qquad \sigma = 5,72 . 10^{-5}$$

d'où :

$$Q = 1,048 . 10^5 \text{ ergs/cm}^2\text{/sec.}$$

On obtient la perte d'air liquide en multipliant Q par la surface de la paroi interne et en divisant par la chaleur de vaporisation de l'air (51 calories/g.). On obtient : $6,17 . 10^{-2}$ g./sec.

D'où la perte de réfrigérant par jour : (5,33 litres).

Nous n'avons tenu compte ici que du vase sphérique contenant la réserve d'air liquide. Il faudrait y ajouter l'espace annulaire cylindrique autour de l'enceinte contenant la cuve d'absorption, mais ici nous avons plus de deux parois.

En considérant qu'une paroi intérieure forme un intervalle entre deux parois voisines, on a :

$$2J_2 = J_1 + J_3.$$

Les parois étant respectivement (1) à $+ 20^\circ$ C et (3) à $- 190^\circ$ C, on trouve pour la paroi intermédiaire : $T = 246^\circ$ K.

J_3 est faible et peut être négligé par rapport à J_1 et l'on a :

$$J_2 = J_1/2.$$

[1] En réalité dans l'infra-rouge le pouvoir réflecteur du chrome est très mauvais et on aurait certainement grand intérêt à recouvrir le cuivre d'un métal qui ne se ternisse pas à l'air mais qui conserve un bon pouvoir réflecteur dans l'infra-rouge par exemple de l'or.

Et par suite la perte d'air liquide devient moitié. L'espace annulaire contenant l'air liquide a une surface d'environ 400 cm² ce qui correspond dans ce cas à une perte de 1 litre environ par 24 heures. Au total nous avons donc une perte théorique de 6,5 litres.

Nous voyons donc que le calcul théorique donne des pertes un peu inférieures à l'expérience, ce qui est normal étant donné les approximations faites.

La température de — 180° C indiquée plus haut n'est pas la limite de l'appareil : il est, en effet, possible de pomper au-dessus de l'azote liquide par des tubulures latérales et d'obtenir ainsi une température

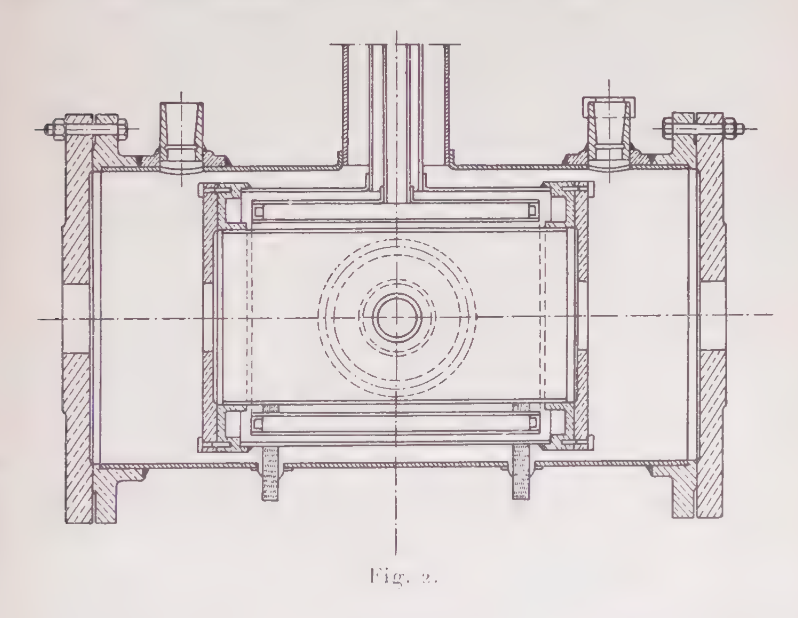


Fig. 2.

plus basse. D'autre part, les dimensions assez importantes de l'appareil permettraient d'ajouter une enceinte supplémentaire contenant de l'hydrogène liquide.

Le repérage de la température se fait avec un thermomètre à résistance de platine étalonné au préalable et placé sur la cuve. La stabilisation est assurée par un régulateur de température électronique dont nous verrons le principe plus loin.

Une vue du cryostat est représentée sur la figure 2.

b) Vide. — Le montage de vide comprend :

Une pompe rotative primaire à palettes.

Une pompe secondaire à diffusion de mercure du type « microvap » débitant 3 litres/seconde, surmontée d'un piège à air liquide métalli-

que destiné à condenser les vapeurs de mercure. A partir de la pompe secondaire la canalisation de vide est entièrement métallique. Cette canalisation se termine par une membrane flexible et par un rodage conique qui permet de la raccorder facilement sur le cryostat. Un robinet à trois voies monté sur le cryostat permet de mettre en communication la canalisation de vide soit avec l'enceinte (C), soit avec l'enceinte (D). Un robinet dont le boisseau fait corps avec le cryostat est placé sur chacune des deux enceintes. Ces trois robinets sont métalliques, les clefs sont en acier, les boisseaux en laiton pour les uns et en acier doux pour l'autre. Le robinet à trois voies permet d'isoler complètement le cryostat du reste de la canalisation et, une fois la température désirée atteinte, de le détacher et de le transporter sur n'importe quel montage optique.

Sur la canalisation de l'enceinte (D) un robinet en T permet d'introduire l'hydrogène et un voyant sert d'indicateur de vide.

Dans la paroi externe du cryostat sont percées plusieurs ouvertures coniques de différentes dimensions. Deux servent pour les entrées de courant, une pour un voyant, une pour la canalisation de la cuve; une pour faire le vide ou introduire une faible pression de gaz dans l'enceinte (F) par l'intermédiaire d'un tube de nickel.

L'enceinte entourant la cuve étant complètement enfermée dans l'enceinte (C), ces deux enceintes sont fermées des deux côtés par deux flasques mobiles pour que l'on puisse accéder à la cuve. Elles sont toutes munies de rodages plans. L'étanchéité est assurée par du vacoplast pour les flasques externes et par de la graisse à vide (en raison de la basse température) pour les flasques internes. La canalisation de la cuve est métallique (argent ou platine) et traverse la flasque au moyen de rodage conique.

Tous les rodages coniques et les robinets sont graissés à la graisse à vide.

La recherche des fuites a été faite soit avec du CO_2, soit avec de l'alcool en observant le changement de coloration de la décharge dans le voyant.

c) Fenêtres. — L'appareil étant construit pour laisser passer la lumière dans deux directions rectangulaires, chacune des deux enceintes (C) et (F) est munie de quatre fenêtres. L'appareil étant prévu pour l'ultra-violet ces fenêtres sont en quartz. La paroi externe étant à la température ambiante, la fixation des fenêtres sur celle-ci, ne présente pas de difficultés; elles sont picéinées sur les collerettes rodées planes. Mais la paroi interne étant à basse température un problème de collage se pose ; dans le sens longitudinal les fenêtres de quartz sont fixées à la graisse sur des collerettes planes en laiton, soudées sur les flasques ; dans le sens transversal, cette possibilité n'existant pas faute de place, les fenêtres en quartz fondu de 22 mm. de diamètre sont collées sur de l'invar avec du vernis « glyptal » que

l'on polymérise à 180° C ; ces collerettes d'invar sont brasées sur des cônes rodés en laiton qui s'emboîtent dans la paroi.

L'appareil pouvant s'adapter dans la position transversale à un spectrographe à vide (région de Schumann), dans cette direction seules les fenêtres internes subsistent, mais il faut alors remplacer le quartz par de la fluorine et l'invar par de l'argent. La figure 3 montre une photographie de l'appareil.

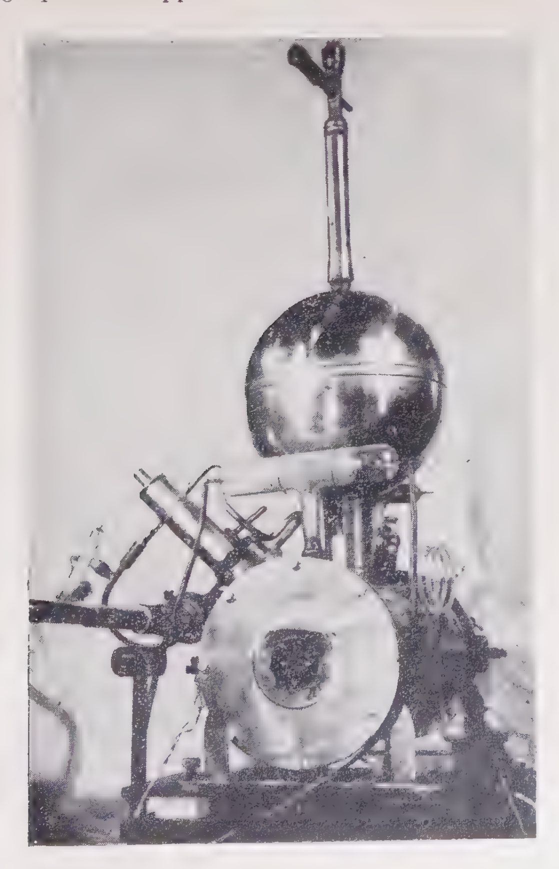


Fig. 3.

B. — Régulateurs de température.

Il est important dans nos expériences d'avoir une température stable avec assez de précision pour que l'on puisse laisser l'appareil en fonctionnement, sans surveillance : nous avons utilisé deux types de régulateurs ; l'un à dilatation de gaz, l'autre électronique.

1° **Régulateur à dilatation de gaz.** — Il a été utilisé avec le cryostat à effet Raman et avec le cryostat à circulation d'air et a été également décrit en détail dans l'article précédemment cité (45).

Le gaz utilisé est l'hydrogène. Il est enfermé dans la double paroi d'un bloc métallique placé à l'intérieur du vase de Dewar ; le gaz est en communication avec un contacteur à mercure. Une résistance chauffante est enroulée sur le bloc cryostatique, le courant nécessaire pour maintenir constante la température de — 160° C ne dépasse pas 200 mA.

Nous avons maintenu l'appareil en fonctionnement continu pendant trois cents heures à — 160° C. Nous avons pu ainsi vérifier que notre température était bien constante. On a constaté en effet que les variations de tension de vapeur de NO (39) sur lequel nous opérions étaient très faibles, l'écart maximum observé étant de 18 mm. de mercure, ce qui correspond à une variation de température de ± 1/10 de degré.

2° **Régulateur électronique.** — Il a été mis au point par Aumont au laboratoire (1).

C'est celui que nous avons utilisé avec le cryostat métallique.

Rappelons que ce dispositif fonctionne par thyratron. Une résistance thermométrique constituée ici par le thermomètre en fil de platine (R = 57 ohms à 20° C) est placée en série avec une résistance variable constituée par une boîte à résistances variant par 1/10 d'ohm, dans la quatrième branche d'un pont de Wheastone alimenté en courant alternatif. Les trois autres branches fixes ont une résistance égale à 50 ohms. En utilisant le déséquilibre du pont on peut faire varier le débit du thyratron et agir ainsi sur une résistance chauffante placée à l'intérieur du cryostat. Cette résistance est en fil de manganine isolée (R = 150 ohms). Elle est bobinée sur un cylindre en laiton qui coulisse à l'intérieur de la dernière enceinte du cryostat.

La puissance dépensée dans la résistance pour maintenir la température de — 160° C est très faible, environ 3 watts.

Notons que la puissance dépensée dans la résistance thermométrique sous 1 volt est égale à $P = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ W et par conséquent négligeable.

Les expériences faites ont montré la stabilité et la sensibilité de ce régulateur : nous avons maintenu la température de — 160° C pendant plusieurs heures à ± 0,05°. Si l'on veut réchauffer le cryostat il suffit de dérégler le thyratron et d'augmenter nettement la puissance débitée dans la résistance chauffante.

C. — Montages optiques.

Nous allons examiner succinctement les différents montages optiques que nous avons utilisés, soit pour l'effet Raman, soit pour les spectres d'absorption.

1° **Montage pour effet Raman.** — Les sources de lumière sont deux arcs à mercure « Gallois » fonctionnant l'un sur courant alternatif, l'autre sur continu et utilisé en « bout ». Ces deux arcs à mercure éclairent la cuve de façon diamétralement opposée ; l'utilisation de deux sources permet évidemment de réduire le temps de pose. On forme les images de ces arcs sur la cuve avec deux condenseurs ouverts à F/1. On observe à 90° des faisceaux incidents, une lentille projette l'image de la cuve sur la fente d'un spectrographe « Cojan » à deux prismes ouverts à F/5 et dont la dispersion est de 18 à 20 Å dans la région qui nous intéresse. On place un diaphragme dans l'air liquide entre les deux vases ; il a pour but d'éviter l'éclairement par le faisceau excitateur des poussières et des bulles d'air liquide qui se trouvent sur le faisceau diffusé (53). De plus, le fond de la cuve est verni pour éviter les réflexions multiples.

Filtres. — Nos études portant sur NO liquide, l'expérience a montré que des poses très longues étaient nécessaires pour obtenir le spectre Raman. Par suite, pour ne pas être considérablement gênés par la surexposition de la raie excitatrice : 4 358 Å, que nous utilisons (région de plus grande transparence de NO liquide), nous avons dû employer des filtres.

Nous avons d'abord employé le filtre de Sannié (61) sur le faisceau primaire :

solution de rhodamine à 1/10 000 dans l'alcool éthylique à 96° ; + 6 o/o de nitrobenzène, sous 1 cm. d'épaisseur.

Il correspond à une transmission de 0,95 pour la raie excitatrice 4358 Å et 1/1 000 pour la raie 4 047 Å.

Nous avons ensuite utilisé pour dégager la raie de basse fréquence, toujours sur le faisceau primaire, un filtre au praséodyme (78), à la concentration de 1,58 g. de métal dans 20 cm³ d'eau. Notons que le filtre à la rhodamine avec ou sans nitrobenzène s'altère rapidement, il ne laisse plus passer alors que le violet.

Ces deux filtres donnent d'assez bons résultats et des clichés posés 250 heures n'ont pas de fond continu gênant.

Les plaques utilisées sont des « Superfulgur Guilleminot » spéciales pour effet Raman.

2° **Montages infra-rouge.** — Pour l'étude de l'infra-rouge nous nous sommes servis de deux appareils à enregistrement à réseaux plans, l'un à cellule thalofide (région comprise entre 0,7 μ et 1,2 μ) et l'autre à thermopile (pour la région 1 μ-2,5 μ) (80) et (19).

Nous avons utilisé également un spectrographe du type « Huet » pour le proche infra-rouge. Les plaques utilisées sont des « Infraguil de Guilleminot » avec maximum de sensibilité à 0,8 μ.

Le montage est fait en lumière parallèle. Des essais ont montré

l'inutilité des filtres rouges pour les temps de pose utilisés, nous avons donc opéré sans filtres.

3° **Montage ultra-violet.** — Jusqu'aux bandes d'absorption de l'oxygène on utilise une lampe à hydrogène alimentée sous 1 000 V. L'intensité dans la lampe peut varier selon les mesures de 40 à 150 mA.

On a utilisé selon le cas le montage en lumière parallèle ou en lumière convergente, ce second dispositif étant réservé aux mesures d'absorption sur un liquide de faible épaisseur dans une cuve en coin. Le spectrographe est un appareil « Hilger ». Les plaques sont des « Superfulgur Guilleminot » sensibilisées au salicylate de sodium en solution à 2 o/o dans l'alcool méthylique (59) ou bien des plaques « Ilford Q1 ».

4° **Région de Schumann.** — Le montage utilisé est le spectrographe à vide mis au point au laboratoire (59) qui permet d'obtenir 1 400 Å.

D. — Cuves.

Nous ne parlerons ici que des cuves d'absorption pour gaz liquéfiés, la cuve Raman étant de la forme habituelle et les cuves à gaz ne présentant aucune caractéristique spéciale.

Divers types de cuves ont été proposés pour l'étude des gaz liquéfiés à basse température.

Les modèles de cuves soudées dont on se sert habituellement ont l'avantage de ne pas être fragiles, mais l'inconvénient de ne pouvoir réaliser qu'une seule épaisseur ; généralement cela n'est pas grave dans le cas d'un gaz où l'on dispose de la pression comme autre paramètre ; il n'en est pas de même pour un liquide pur où l'épaisseur de la cuve est le seul paramètre.

L'utilisation de plusieurs cuves est un inconvénient car on est obligé de faire plusieurs remplissages et cela crée des difficultés.

Parmi les cuves soudées citons celles de Lainé, placées dans des dispositifs thermostatiques (41) ; la cuve d'absorption pour infrarouge de Smith (65) ; celle de Bizette (4). Citons encore la cuve de Gordon et Powell (28) permettant de réaliser des épaisseurs allant jusqu'à 1/10 mm. ; et enfin celle de Dalmon (10) constituée par deux galets de quartz fortement appuyés sur un tube de verre constituant le corps de la cuve ; les variations d'épaisseur sont obtenues avec des corps de cuve d'épaisseur différente jusqu'à 1/20 mm. (étude de NO_3H).

Tous ces dispositifs que nous venons de citer ne permettent pas de réaliser des épaisseurs très faibles, tout en supportant la tempéra-

ture de l'air liquide Pour nos mesures nous devons avoir une cuve entièrement en quartz qui puisse être portée à la température de — 160° C, être étanche au vide et réaliser des épaisseurs variables entre 1 mm. et 1/100 mm. et même moins.

a) Cuve coulissante. — Nous avons utilisé la cuve coulissante de Vodar, entièrement en quartz fondu ; elle se compose d'un cylindre fixe portant une fenêtre plane munie d'un rodage plan (qui peut s'appliquer sur le rodage intérieur du vase de Dewar du cryostat à circulation d'air) et d'un piston mobile portant également une fenêtre parallèle à l'autre. L'épaisseur la plus faible (épaisseur résiduelle de la cuve) est 1/10 mm.

b) Cuves en coin. — La cuve coulissante a malheureusement deux graves inconvénients : d'une part, sa longueur importante (470 mm.) ne permet pas de l'introduire entièrement dans le cryostat métallique et, d'autre part, même l'épaisseur résiduelle (d'ailleurs approximative) de 1/10 mm. est encore bien trop grande pour l'étude de NO liquide très absorbant dans l'ultra-violet comme nous le verrons.

Le problème s'est donc posé pour nous de mettre au point des cuves à épaisseur variable très faible et en matériaux transparents dans l'ultra-violet, et utilisables à la température de l'air liquide.

La cuve en coin permet de réaliser de très faibles épaisseurs variables. Il s'agit généralement de deux lames transparentes formant entre elles un angle très petit. On focalise directement sur la cuve, c'est-à-dire que l'on réalise le montage dit en lumière convergente (12). Signalons la cuve en coin utilisée par Goodeve et Richardson pour l'étude de Cl_2O_6 (27).

Différents modèles ont été envisagés :

Le premier expérimenté était une cuve en quartz fondu composée d'une face plane et d'une face convexe de grand rayon de courbure ($R = 25$ m.). On réalise le contact optique au centre et on colle sur le pourtour au vernis « glyptal » polymérisé à 180° C. Malheureusement au cours de nos expériences à basse température nous avons eu un arrachement du vernis par suite de la distance non négligeable qui existe entre les deux faces de la cuve sur les bords. Il serait nécessaire de mettre une cale de l'épaisseur voulue.

On a également envisagé une autre cuve en coin soudée par contact optique au four électrique.

Enfin récemment nous avons réalisé une cuve en quartz fondu entièrement soudée, dont une face est plane et l'autre convexe ; l'épaisseur étant nulle au centre et de quelques 1/100 mm. sur les bords.

Nous nous sommes également proposés d'étudier des solutions d'oxyde nitrique dans des gaz inertes et transparents dans l'ultra violet ; les points de liquéfaction doivent être naturellement voisins

avec celui de NO ; c'est le krypton qui convient. S'il n'y a pas d'association entre les molécules de NO et le krypton, des solutions à différentes concentrations permettraient de prendre une cuve soudée d'épaisseur fixe et relativement grande (1 mm.) et de résoudre ainsi le problème d'une autre manière.

E. — **Méthode de mesures.**

Pour la détermination d'une bande d'absorption il est nécessaire de connaître les coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Toutes les mesures ont été faites ici par spectrophotométrie photographique.

Soit un flux lumineux d'intensité I_0 avant la traversée de l'absorbant et I l'intensité après cette traversée, on appelle opacité le rapport :

$$o = I_0/I$$

déduction faite des pertes par réflexion.

On appelle densité optique le logarithme de l'opacité :

$$d = \log_{10} I_0/I$$

et coefficient d'extinction l'opacité par unité de longueur, soit l l'épaisseur de l'absorbant traversé, on a :

$$K = 1/l . \log_{10} I_0/I.$$

Si le rayonnement ne change pas par absorption, K est indépendant de l : c'est la loi de Lambert ; elle est rigoureuse en lumière monochromatique ; pour une tranche spectrale elle n'est à peu près exacte que si le coefficient d'absorption ne varie pas trop à l'intérieur de cette tranche ; sinon les radiations les moins absorbables sont éliminées par les premières couches de matière et le coefficient d'extinction rapporté à l'ensemble des radiations de la tranche est d'autant plus faible que l'épaisseur employée est plus grande.

Nous en verrons un exemple dans le spectre d'absorption de NO dans la région de Schumann.

Si le rapport des coefficients d'extinction à la concentration en volume est indépendant de la concentration, la loi de Beer est vérifiée.

Soit c la concentration en molécules-gramme ; on a :

$$\varepsilon = K/c$$

ε s'appelle le coefficient d'extinction moléculaire, c'est lui qui caractérise la substance ; et c'est sa détermination qui est le but final des mesures. Dans le cas général les intensités I_0 et I doivent être

corrigées des pertes par réflexion sur les faces de la cuve. Ces pertes peuvent être calculées par les formules de Fresnel, mais ce calcul n'est pas toujours possible par suite de l'absence de données sur les indices de réfraction comme c'est le cas pour les gaz liquéfiés dans l'ultra-violet.

Dans le cas des liquides on peut tenir compte de ces pertes en faisant deux mesures sur deux épaisseurs différentes l_1 et l_2. On peut également faire une mesure sur une épaisseur l du liquide absorbant et une autre mesure sur la même épaisseur d'un autre liquide transparent. On a :

$$K = 1/l . \log I_2/I_1$$

I_1 et I_2 étant les intensités transmises dans le premier et le second cas.

Ceci suppose évidemment que les pertes par réflexion à la surface de contact de la cuve et du liquide absorbant d'une part et de la cuve et du liquide transparent d'autre part sont les mêmes. Ceci n'est exact que si les deux liquides ont le même indice pour la radiation considérée. Toutefois l'erreur commise est beaucoup plus faible que si l'on néglige complètement les pertes par réflexion.

Dans le cas des gaz ces corrections sont inutiles ; il suffit de faire deux mesures, l'une sur la cuve vide, l'autre sur la cuve remplie du gaz à étudier.

Pour le calcul des intensités on adjoint sur chaque plaque aux spectres sur le corps à étudier, des spectres de gradation obtenus en réduisant l'intensité de la source dans un rapport constant. Cette gradation est faite au moyen de grilles déjà utilisées au laboratoire qui ont comme densités : 0,16, 0,36. 0,54, 0,78 et 1 [1] (Ces densités ont été auparavant vérifiées plusieurs fois au laboratoire).

Dans le cas d'un liquide le seul paramètre que l'on peut faire varier est la longueur de la cuve. Dans le cas d'un gaz on pourra également faire varier la pression. Il est utile dans ce cas de considérer le coefficient d'extinction normal défini par :

$$K_N = KT/T_0 . 760/H = KT/273 . 760/H.$$

T = température absolue.

H = pression du gaz en millimètres.

Les spectres obtenus sont enregistrés au microphotomètre Chalonge.

Le repérage des longueurs d'onde se fait avec l'arc au cuivre pour la région de l'ultra-violet moyen, avec une lampe à mercure H. P. dans le proche infra-rouge, et avec un arc au fer pour les spectres Raman.

[1] Pour la région de Schumann on a utilisé d'autres grilles avec $d = 0,248$, $0,535$, $0,745$, $1,063$.

F. — Préparation et purification des gaz.

1° Préparation de l'oxyde azotique — L'oxyde azotique est préparé selon la méthode de Wourtzel et Schlatter (employée aussi par Vodar) (74).

On fait agir l'acide sulfurique dilué à 30 o/o sur une solution diluée à 15 o/o de nitrite de sodium. La réaction est la suivante :

$$6NO_2Na + 3SO_4H_2 \rightarrow 3SO_4Na_2 + 4NO + 2NO_3H + 2H_2O.$$

Cette réaction a l'avantage de ne donner aucune impureté volatile non soluble dans l'eau.

Un autre procédé de préparation est celui employé par Johnston et Giauque (39). C'est celui indiqué par Moser comme étant le meilleur mode de préparation. Ils versent une solution diluée de SO_4H_2 dans une solution diluée de nitrite de potassium et d'iodure de potassium. La réaction est la suivante :

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

Moser indique une pureté de 98 o/o.

On fait passer NO sur SO_4H_2 concentré et KOH concentrée. On procède ensuite à une distillation par barbotage, puis sublimation.

Johnston et Giauque considèrent que NO contient ainsi moins de 1/1 000 d'impuretés, d'après leurs mesures sur la chaleur spécifique. Ils obtiennent également un oxyde azotique d'un bleu très pâle, tel que nous le connaissons.

2° Préparation de l'oxyde azoteux. — Ce gaz est extrait d'une bouteille commerciale de la Société Française des produits oxygénés. Il est directement condensé dans l'air liquide dans un piège relié à l'appareil à distiller. Il se condense à l'état solide (5).

3° Distillations. — Qu'il s'agisse de l'oxyde azoteux ou azotique, les principes de l'appareil de distillation sont les mêmes. Ces distillations se font dans un appareil à deux étages entièrement soudé. Celui-ci est monté de la façon suivante : une rampe à vide permet de faire le vide dans l'ensemble de l'appareil. Chaque étage comprend un piège de condensation, un manomètre barboteur et un manomètre permettant de mesurer la pression et de distiller avec une surpression pouvant aller jusqu'à 1 kg./cm² (P = 2 At.). Un troisième manomètre permet de mesurer la pression quand on distille dans la cuve. Chaque partie de chaque étage est isolée par des robinets ; un piège à charbon actif permet d'améliorer le vide. Les distillations doivent être très lentes et il faut éliminer soigneusement les têtes et les queues de distillation.

L'oxyde azotique obtenu est d'un bleu très pâle ; l'oxyde azoteux parfaitement incolore. Ceci montre l'efficacité de ces distillations. Dans le cas de NO qui est réputé difficile à purifier, la couleur obtenue montre bien qu'il ne contient pas d'oxydes supérieurs (29).

NO et N_2O sont ensuite conservés à l'état solide dans l'air liquide.

G. — Résultats expérimentaux.

1° **Oxyde azoteux.** — Le spectre d'absorption de l'oxyde azoteux gazeux a été étudié par un certain nombre d'auteurs (13) (14) (31) (44) (49) (64) (68) (79) dans l'ultra-violet et la région de Schumann. Nicolle et

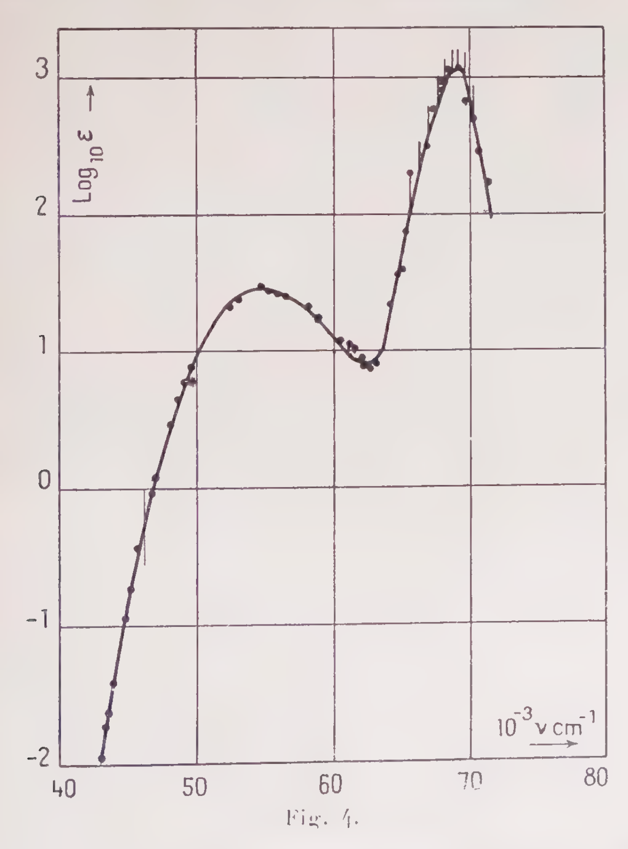


Fig. 4.

Vodar (49) l'ont obtenu quantitativement jusqu'à 2 150 Å. Duncan (13) a étudié qualitativement les bandes dans l'ultra-violet lointain. Nous avons poursuivi cette étude dans la région de Schumann (60) et tracé

la courbe d'absorption depuis 2 150 Å jusqu'à 1 394 Å, cette région comprenant les bandes B et C dénommées ainsi par Duncan.

N_2O a été étudié sous des pressions variant de 10 à 700 Torr et avec des cuves de longueur : 1-10 et 50 mm., à la température de 18° C, cette étude a donné les résultats suivants :

La courbe d'absorption est représentée par la figure 4 où l'on a porté log. ε en fonction du nombre d'onde ν.

Cette courbe comporte deux bandes qui coïncident avec les bandes B et C signalées par Duncan. Le maximum de la bande B se trouve à :

$$\lambda = 1\,840 \text{ Å} \qquad \nu = 54\,350 \text{ cm}^{-1}$$
$$\log. \varepsilon = 1{,}48 \qquad \varepsilon = 30{,}5$$

Pour la bande C le maximum de l'absorption continue observée se trouve à :

$$\lambda = 1\,450 \text{ Å} \qquad \nu = 69\,000 \text{ cm}^{-1}$$
$$\log. \varepsilon = 3{,}06 \qquad \varepsilon = 1\,150$$

Mais Duncan a résolu cette bande en 9 bandes de vibration ; comme nous utilisons le spectre de raies de l'hydrogène dans cette région, nous ne pouvons pas obtenir le maximum de chaque bande et la courbe correspond aux minima d'absorption situés entre celles-ci, c'est-à-dire aux pieds des bandes.

La limite des mesures de Nicolle et Vodar est représentée sur la courbe par un trait. On voit que le raccordement des deux courbes est satisfaisant.

Nicolle et Vodar avaient observé un effet de température important sur la courbe d'absorption de N_2O gazeux dans le proche ultra-violet. Nous n'avons pas étudié N_2O à diverses températures et toutes nos mesures sont relatives à la température de 18° C.

D'autre part, nous pouvons faire les remarques suivantes :

— l'absorption est indépendante de la pression dans le domaine de pressions expérimenté ;

— il n'y a pas d'effet de dissociation photochimique dans les conditions expérimentales où nous étions placés. Les spectres obtenus sont les mêmes avec ou sans circulation de gaz et avec ou sans irradiation (nous avons fait une irradiation de 20 minutes alors que les poses sont de 1 minute).

La dissociation photochimique de N_2O a été également étudiée par plusieurs auteurs : certains (79) et (64) ont constaté la formation d'oxyde azotique et admis que la réaction primaire était de la forme :

$$N_2O + h\nu \rightarrow NO + N.$$

Cependant Noyes (52) a fait une étude photochimique de N_2O : il

constate qu'une partie de la dissociation primaire doit se faire en molécules d'azote et atomes d'oxygène :

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O.$$

Dans la discussion théorique qui suivra nous verrons quelles conclusions nous pouvons tirer des données expérimentales que nous avons ; nous ferons simplement ici les remarques suivantes :

Dans les conditions expérimentales où nous sommes, c'est-à-dire avec des radiations allant jusqu'à 1 390 Å, nous n'avons mis en évidence aucune trace de NO. Or ce corps possède dans la région de Schumann des séries de bandes d'absorption très intenses qu'il est facile de repérer. Si de l'oxyde azotique se forme dans une réaction quelconque, il doit disparaître aussitôt et sa proportion dans le mélange gazeux doit être très faible.

On peut calculer très approximativement le nombre de quanta produits pendant l'irradiation et l'énergie absorbée :

Puissance de la lampe à hydrogène : 200 W.

La répartition de l'energie dans le spectre continu du tube à hydrogène nous est donné par Déjardin (11).

Dans un intervalle $d\nu = 1$ cm^{-1}, la puissance émise est de l'ordre de 10^5 ergs/sec.

Par suite le nombre de quanta émis :

$$n = E/h\nu$$

est égal pour $\nu = 50\,000$ cm^{-1} à 10^{16} quanta par seconde.

Si l'irradiation dure 20 minutes, nous avons :

$$n = 10^{19} \text{ quanta.}$$

On voit très facilement les bandes de NO à une pression de 5 mm. dans la cuve de 1 cm. ; ce qui correspond à un nombre de molécules de NO :

$$N = \frac{6\ 10^{23} \times 5}{22\ 400 \times 760} = 2 \,.\, 10^{17} \text{ molécules.}$$

En admettant que toute l'énergie soit absorbée dans la cuve, dans ces conditions (ce qui est le cas au voisinage du maximum) on voit que le nombre de quanta produits est suffisant pour produire de l'oxyde azotique en quantité visible.

La présence d'oxygène est, par contre, difficile à mettre en évidence car les quantitées formées sont trop faibles pour que l'on puisse voir les bandes de Schumann Runge, et la bande continue a son maximum à 1 450 Å, c'est-à-dire à la même longueur d'onde que la bande C de N_2O.

2° **Oxyde azotique.** — *a*) Oxyde azotique gazeux. — Le spectre d'absorption de l'oxyde azotique gazeux a été étudié par différents auteurs dans l'ultra-violet. En particulier par Lambrey (42), d'une manière quantitative dans l'ultra-violet moyen, et qualitativement par Leifson (44) et Tanaka (72) dans la région de Schumann.

Le spectre observé par ces auteurs est un spectre de vibration, mais une bande continue a été signalée par Lambrey et observée par Herzberg (32) jusqu'à 2 600 Å. Nous avons repris quantitativement cette étude dans l'ultra-violet et poursuivi dans la région de Schumann jusqu'à 1 400 Å (47). Nous avons utilisé des cuves dont les longueurs sont : 1, 10, 50 et 500 mm. avec des pressions variant de 10 à 700 Torr.

Le spectre d'absorption a été étudié à la température ordinaire 18° C depuis 4 000 jusqu'à 1 400 Å et à la température de — 150° C depuis 4 000 jusqu'à 2 000 Å. Dans les mesures faites à la température ordinaire NO a été étudié pur ou mélangé avec des gaz rares transparents dans cette région (Hélium et Argon) dont la pression partielle variait de 100 à 400 Torr.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Le spectre de vibration se compose des quatre systèmes de bandes déjà connus (β, γ, δ, ε) ; de plus on observe deux bandes continues, l'une a son maximum à 1 470 Å, l'autre à 1 820 Å.

Les longueurs d'onde des maxima des bandes de vibration ne pouvaient pas être déterminées ici. En effet, le spectrographe utilisé n'a pas la dispersion suffisante pour nous permettre de les repérer avec précision. Tel n'est pas d'ailleurs notre but. Le travail de Tanaka (72) fournit sur ce point les renseignements voulus. Nous ferons tout de suite sur l'ensemble de ce spectre les remarques ci-dessous :

Spectre de bandes de vibration. — En ce qui concerne le spectre de vibration les bandes présentent deux maxima ; en réalité ce sont des bandes résolubles comme l'ont montré Lambrey et Tanaka. Nous n'avons observé aucun effet de pression quand le gaz est pur dans le domaine des pressions utilisées. Mais, par contre, nous observons une variation du coefficient d'absorption des bandes de vibration avec la longueur de la cuve et la pression d'un gaz étranger. On trouve que la densité optique relative aux maxima d'absorption est proportionnelle (aux erreurs d'expérience près) à la racine carrée de la longueur de la cuve ; et en présence d'un gaz étranger elle est aussi proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle de NO et à la racine carrée de la pression totale. Ces résultats peuvent être approximativement représentés par la formule suivante (à température constante) :

$$d = K\sqrt{l}\sqrt{p}\sqrt{P}.$$

d = densité optique.
l = longueur de la cuve.
p = pression partielle de NO.
P = pression totale.

Si NO est un gaz pur $p = P$ et on retrouve la proportionnalité de la densité à la pression, c'est-à-dire un coefficient d'absorption indépendant de la pression.

Ces résultats sont d'ailleurs identiques à ceux observés couramment dans l'infra-rouge et dont Nielsen (51), en particulier, a exposé la théorie que nous verrons plus loin. Disons simplement que ces résultats paraissent dus au fait que nous étudions une bande non résolue : les mesures faites par Lambrey et Tanaka montrent que les maxima successifs ne sont souvent séparés que par 0,5 Å tandis que le spectrographe utilisé nous donne 18 Å par millimètre. La variation avec la longueur ne suit pas la loi de Lambert parce qu'il y a des régions de transparence entre les raies. Par contre, la loi de Beer relative à la pression est vérifiée grâce à un effet de compensation dû à l'élargissement des raies.

Comparaison avec les résultats de Lambrey. — Lambrey avait étudié quantitativement ces bandes dans l'ultra-violet moyen. Bien que possédant un appareil plus dispersif que le nôtre, celui-ci était encore insuffisant pour lui permettre d'obtenir le maximum de chaque raie. Il avait observé pour les bandes γ seulement que les coefficients d'absorption des maxima obtenus ne variaient pas d'une façon normale avec le produit lp ; mais il croyait à une variation avec la pression du gaz et non à une variation avec la longueur. Il donnait comme loi de variation du coefficient d'absorption avec la pression :

$$lp^{1,81} = \text{Cte}.$$

Il ne trouvait rien de tel pour les bandes β.

Nos résultats ne concordent pas avec les siens au point de vue de l'interprétation du phénomène.

Nous sommes certains que l'effet est le même sur les différents systèmes de bandes.

Mais l'intensité des bandes β étant beaucoup plus faible que celle des bandes γ, Lambrey ne s'est probablement aperçu de rien pour les bandes β. Quant au fait qu'il a interprété la variation curieuse de la densité optique en fonction du produit lp comme un phénomène relatif à la pression, il s'explique ainsi : il croyait que théoriquement on avait une variation apparente de la densité d'une raie en fonction de la pression analogue à la variation en fonction de la longueur ; c'est-à-dire qu'il pensait que K_N devait décroître quand p augmentait. Il s'attendait donc à trouver un coefficient K_N décroissant quand p augmente. Or, il n'observa évidemment rien de tel ! — on sait en effet,

Tableau I. — L = 500 mm.

λ	K_N $p=6$ cm.	K_N $p=9$ cm.	K_N $p=12$ cm.	K_N $p=15$ cm.	K_N $p=20$ cm.	K_N $p=25$ cm.	K_N $p=50$ cm.
2 108				0,032	0,034	0,037	0,037
2 104				0,03	0,031	0,035	0,036
2 066		0,05	0,048	0,045	0,047	0,047	0,045
2 062		0,046	0,045	0,045	0,047	0,047	0,045
2 024	0,08	0,073	0,074	0,07	0,07	0,071	
2 021	0,07	0,064	0,061	0,06	0,062	0,063	
1 985	0,11	0,106	0,097	0,097	0,093		
1 982	0,09	0,08	0,078	0,074	0,072		

Tableau II

λ	K_N L = 1 mm.	K_N L = 10 mm.	K_N L = 50 mm.	K_N L = 500 mm.
2 267	7,5	3	1,5	0,52
2 261	11,5	4,7	2,3	0,95
2 153	9,5	3,6	1,6	0,65
2 148	15	6,5	2,7	1
2 108				0,036
2 104				0,033
2 066			0,18	0,047
2 062			0,16	0,045
2 051	11	4,2	2,1	0,7
2 046	13,5	5,7	2,6	1
2 024		0,38	0,25	0,073
2 021		0,32	0,22	0,064
1 985		0,5	0,3	0,1
1 982		0,4	0,23	0,08
1 959	7,5	2,5	1,6	0,5
1 954	12	4,7	2,3	0,75
1 913	28	11		
1 908	35	15		
1 875	24	9		
1 871	30	14		
1 847	5	1,7	1,4	0,4
1 845	4,2	1,5	1,2	0,28
1 833	36	17		
1 828	45	25		
1 817	5,8	2,5	1,4	0,5
1 815	4,5	2,1	1,2	0,45
1 805	28	11		
1 799	42	19		
1 789	5,8	2,3	1,3	0,4
1 787	4,8	1,8	1,1	0,35
1 763	18	7	3,3	
1 761	17	6,5	3	
1 755	35	18		
1 752	30	16		
1 734	25	12		
1 729	35	15		
1 671	18	8,5		
1 666	25	11		
1 624	45	15		
1 620	32	19		
1 553	30	20		
1 5[illegible]	40	23		

comme nous l'avons dit précédemment, que la loi de Beer se trouve vérifiée par suite de l'élargissement des raies. Lambrey observa donc un coefficient d'absorption indépendant de p et même augmentant faiblement avec p en certains points et c'est en faisant varier la longueur du tube qu'il a cru observer cette variation de K augmentant avec la pression. Ses résultats expérimentaux ne sont donc pas différents des nôtres, ce sont seulement ses conclusions qui sont erronées.

Dans les tableaux suivants, nous avons porté pour quelques bandes des différents systèmes les valeurs de λ des maxima et les valeurs correspondantes de K_N pour différentes pressions et pour une même longueur de cuve avec un gaz pur.

TABLEAU III

	L = 10 mm.					L = 50 mm.			
P = p = λ	4,8 4,8 cm.	9,3 4.3 cm.	16,7 4 cm.	25,4 3,9 cm.	32,4 3,95 cm.	8,5 0,77 cm.	16,1 0,77 cm.	23,5 0,76 cm.	31 0,76 cm.
2 267		0,031	0,035	0,032		0,03	0,03	0,029	0,022
2 261	0,042	0,047	0,039	0,032		0,047	0,048	0,042	0,04
2 153	0,035	0,04	0,037	0,043	0,041	0,035	0,04	0,028	0,031
2 148	0,056	0,063	0,061	0,058	0,057	0,064	0,066	0,055	0,054
2 051	0,042	0,043	0,043	0,047	0,048	0,038	0,044	0,033	0,037
2 046	0,054	0,06	0,058	0,06	0,062	0,057	0,06	0,05	0,05
1 959	0,031	0,033	0,029	0,037	0,033	0,031	0,032	0,021	0,023
1 954	0,046	0,51	0,049	0,052	0,05	0,049	0,05	0,039	0,04
1 913	0,098	0,098	0,085	0,082	0,08	0,106	0,09	0,075	
1 908	0,127	0,124	0,108	0,098	0,098	0,13	0,114	0,096	
1 875	0,083	0,084	0,08	0,08	0,079	0,094	0,085	0,072	
1 871	0,119	0,117	0,104	0,096	0,095	0,13	0,112	0,093	

Le tableau I montre bien que pour une même longueur de cuve, les coefficients d'absorption sont indépendants de la pression. Le tableau II donne les longueurs d'onde des maxima des différentes bandes et les valeurs correspondantes de K_N pour les différentes cuves. Enfin le tableau III donne pour les longueurs d'onde de quelques bandes, les valeurs correspondantes du coefficient K défini par :

$$K = \frac{d}{\sqrt{pP}\,l}.$$

Spectre continu. — Celui-ci est représenté sur la figure 5 où l'on a porté log. K en fonction de λ, pour les différentes cuves.

En réalité les deux bandes dont se compose ce spectre continu sont totalement différentes. Si l'une, celle dont le maximum est situé

à 1 470 Å, semble bien être une bande continue de NO, il n'en est pas de même pour l'autre (maximum à 1 820 Å). Pour cette dernière, en effet, le coefficient d'absorption varie avec la longueur de la cuve, la pression partielle de NO, la pression totale en présence d'un gaz étranger, exactement comme pour les bandes de vibration. C'est cette bande dont Lambrey avait signalé l'existence dans l'ultra-violet moyen.

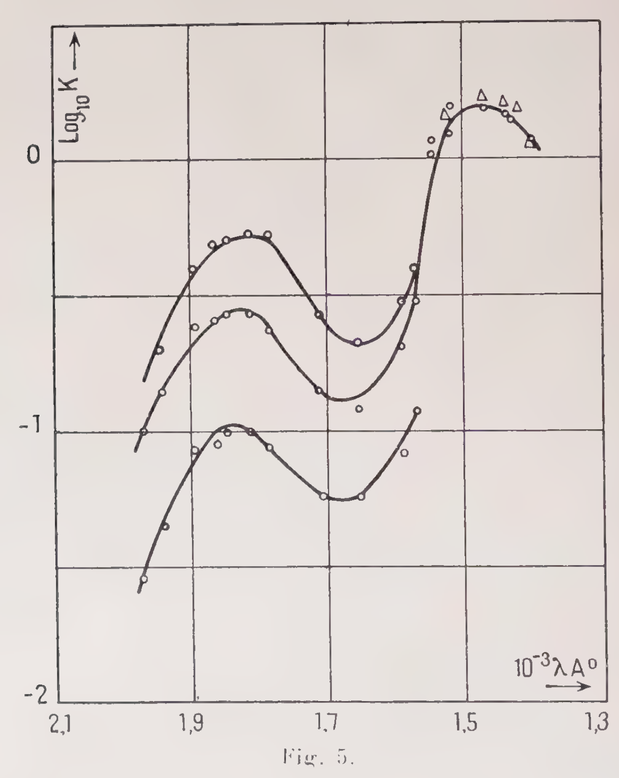


Fig. 5.

On est évidemment tenté de conclure que cette bande d'apparence continue n'est que le lieu des pieds des bandes de vibration. Mais Herzberg semble avoir observé cette bande jusqu'à 2 600 Å avec une longueur de 30 m. et une pression de 700 Torr. Il semblerait alors qu'il y ait malgré tout une bande continue ; mais elle n'est certainement pas due à la molécule NO (L'énergie de dissociation de NO étant 5,29 eV).

Sur la cuve de 50 cm. (d'épaisseur évidemment encore trop faible) nous avons nous-même pu prolonger notre courbe au-dessus de

2 000 Å et nous constatons alors que le prolongement de la courbe n'a pas du tout la même pente que celle-ci (fig. 6).

D'autre part, bien que les densités soient faibles, et par conséquent les mesures moins précises, nous avons pu constater que les coefficients d'absorption de cette partie de la bande sont indépendants de la présence d'un gaz étranger, qu'ils varient peu avec la longueur de la cuve, et il semble qu'il y ait un faible effet de pression pour les plus fortes pressions.

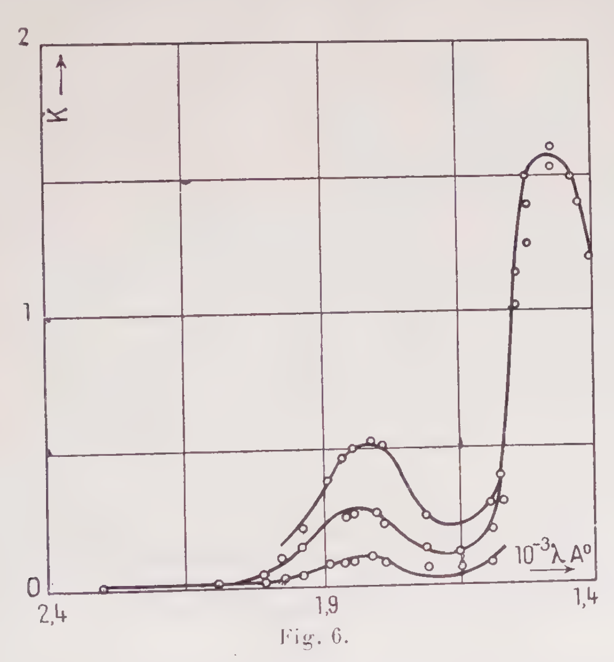


Fig. 6.

Cette absorption ne peut être due à la diffusion moléculaire. Les coefficients K_{ν} les plus petits pour NO dans la région 2 000-3 000 Å sont de l'ordre de 0,015. Bien que faibles ils sont d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui de la diffusion moléculaire, qui donnerait un coefficient bien plus faible. Le coefficient d'absorption dû à la diffusion moléculaire serait pour NO : $K_{\nu} = 7{,}28 \cdot 10^{-6}$.

La conclusion est difficile.

La partie de la bande que nous observons à partir de 2 000 Å a un coefficient d'absorption très faible. Il est donc possible que la bande entière que nous obtenons à partir de 2 300 Å soit la somme de deux courbes ; une réellement continue et l'autre le lieu des pieds des bandes de vibration. Dans la partie entre 2 300 et 2 000 Å,

pour les faibles pressions, les bandes de vibration seraient étroites et n'influeraient pas ou peu sur l'absorption générale, nous observerions alors la bande continue dont parle Herzberg. Au delà de 2 000 Å, les bandes se rapprocheraient et deviendraient plus intenses, leur absorption s'ajouterait à l'absorption générale et nous observerions une bande d'allure totalement différente, où l'absorption due aux pieds des bandes est beaucoup plus importante que l'absorption continue et où le coefficient d'absorption varie comme dans les bandes de vibration.

Quant à la bande réellement continue nous ne pensons pas qu'elle puisse être due à une impureté car plusieurs séries d'expériences faites dans des conditions différentes nous ont donné les mêmes résultats.

Une première série d'expériences a été faite dans la région de Schumann avec le spectrographe à vide et comme source une lampe à hydrogène. Ensuite, dans l'ultra-violet moyen, dans l'air avec une autre lampe à hydrogène et enfin également dans l'air avec une lampe à étincelles condensées ; le gaz avait été préparé à nouveau et l'appareil de distillation n'était pas le même. On constate que les coefficients d'absorption ont été identiques à quelques o/o près.

Il est plus probable que cette bande soit due à la molécule polymérisée N_2O_2. Cette hypothèse avait été envisagée par Herzberg. D'autre part, le faible effet de pression observé pour les pressions les plus fortes dans cette région, alors que vers le maximum il n'existe pas, tendrait à renforcer cette hypothèse. Notons que Lambrey, sur une cuve deux fois plus longue que la nôtre, avait observé un effet de pression presque quadratique. Si cette bande d'absorption est très faible, ce fait est dû sans doute à ce que le nombre de molécules polymérisées est aussi très faible dans NO gazeux à la température ordinaire (38).

D'autre part, des expériences ont été également faites à basse température à — 150° C dans le cryostat métallique sur une cuve de 5 cm. dans l'ultra-violet moyen. Nous n'avons pas observé sous cette épaisseur d'apparition d'une nouvelle bande continue, ni d'augmentation d'intensité de la bande connue. Mais cette épaisseur est sans doute trop faible.

Quant à la bande continue dont le maximum est situé à 1 470 Å, elle semble être une bande continue de la molécule NO. Elle est beaucoup plus intense que la précédente mais son intensité reste évidemment encore faible en comparaison de l'intensité des bandes de vibration. Les calculs des coefficients d'absorption sont évidemment plus difficiles et moins précis que pour les autres bandes car à partir de 1 600 Å nous avons un spectre de raies comme source. D'autre part les bandes de vibration sont très rapprochées dans cette région

et en plusieurs points l'absorption des pieds n'est pas négligeable, néanmoins il y a une absorption générale entre les pieds des bandes. Cette absorption continue serait due à une transition entre l'état fondamental $^2\Pi$ et un état excité $^2\Pi$.

Enfin nous pouvons remarquer que nous n'avons observé aucun effet de dissociation photochimique (20) même en changeant totalement les conditions expérimentales, irradiation prolongée pendant 1/2 heure, temps de pose très court (10^{-4} S) avec un éclairement très intense. Les figures 7 et 8 représentent le spectre d'absorption de NO.

b) Oxyde azotique liquide. — 1° *Effet Raman.* — Le spectre Raman de l'oxyde azotique gazeux a été étudié d'abord par Bhagavantam (3) sous 20 atmosphères, puis par Cabannes et Rousset (8) sous une atmosphère. Ces auteurs ont trouvé comme fréquence de la raie Raman observée respectivement : $\nu = 1\,877$ et $1\,876$ cm^{-1}.

Nous avons repris l'étude sur NO liquéfié à la température de — 160° C que nous avions commencée (76).

La radiation excitatrice est la raie du mercure 4 358,35 Å dont la fréquence est : 22 944 cm^{-1}.

Les clichés obtenus posés 250 heures montrent la présence de deux raies Raman : la première a une longueur d'onde de 4 408,2 Å ce qui correspond à une fréquence de 22 685 cm^{-1}. Sa fréquence Raman est donc égale à $\nu = 259$ cm^{-1}.

La seconde raie a une longueur d'onde de 4 743 Å, c'est-à-dire une fréquence de 21 083 cm^{-1}. Sa fréquence Raman est donc égale à $\nu' = 1\,862$ cm^{-1}.

Les clichés ont été enregistrés au microphotomètre Chalonge avec une fente de 1/20 mm. ; la dispersion du spectrographe étant de 20 Å par millimètre environ, nous pouvons apprécier 1 Å, par suite l'erreur sur les fréquences Raman calculées est-elle de ± 2 cm^{-1}.

Il est bien connu que les vibrations des molécules diatomiques faiblement polaires se retrouvent dans les liquides et les solides sans altérations importantes. On peut cependant observer, quand on passe du gaz au liquide ou solide, deux sortes de phénomènes :

— De faibles changements de fréquence de vibration.

— De nouvelles fréquences de vibration qui sont absentes à l'état gazeux.

La grandeur des changements de fréquence reste toujours faible, elle est pratiquement toujours comprise entre 0 et 5 o/o. Cette variation de fréquence est due à l'influence des interactions moléculaires entre molécules voisines qui sont évidemment beaucoup plus rapprochées à l'état liquide ou solide qu'à l'état gazeux.

C'est ce que nous observons pour la raie de grande fréquence de NO : $\nu' = 1\,862$ cm^{-1}. C'est la fréquence de la vibration N — O que l'on avait trouvée dans le gaz égale à 1 876 cm^{-1}. Il y a un déplace-

ment vers les faibles fréquences de 14 cm^{-1} quand on passe de l'état gazeux au liquide : remarquons d'ailleurs que cette faible variation correspond au moment polaire également très faible de la molécule NO : $\mu = 0,2 . 10^{-18}$ C. G. S. (54).

Mais on peut observer aussi de nouvelles fréquences de vibration qui n'apparaissent pas dans le gaz et qui ne peuvent pas être dues à la même cause que précédemment. Ces nouvelles raies sont généralement dues à des molécules associées.

C'est le cas de la raie de basse fréquence de NO que nous observons à $\nu = 259$ cm^{-1} (1).

Cette raie de faible fréquence est en fait une bande assez large qui pourrait présenter deux maxima séparés par environ 10 cm^{-1}.

On sait par de nombreux travaux que NO est polymérisé à l'état liquide. On verra que l'étude du spectre d'absorption conduit également à penser que celle-ci est due à une polymérisation en molécules N_2O_2, ce qui expliquerait la fréquence observée à 259 cm^{-1}.

2° *Absorption dans l'infra-rouge.* — Le spectre d'absorption infra-rouge de l'oxyde azotique gazeux a été étudié par plusieurs auteurs (66), (67) et (50). On a trouvé deux bandes, l'une correspondant au fondamental à 5,3 μ, l'autre au premier harmonique à 2,67 μ.

Le fondamental a une fréquence de 1 886 cm^{-1}, c'est la valeur que l'on retrouve en effet Raman 1 876 cm^{-1}. Il était donc intéressant de voir ce que l'on obtenait avec le liquide. Vodar (74) avait commencé cette étude de NO liquide dans le visible et l'ultra-violet ; il avait exploré la région de 4 000 à 6 350 Å ; et il avait constaté que le spectre obtenu est très différent de celui du gaz.

Nous avons poursuivi cette étude qualitativement jusqu'à 2,5 μ et quantitativement jusqu'à 0,85 μ. Nous avons constaté les résultats suivants :

Sous 2 cm. le liquide est complètement opaque dans toute la région comprise entre 0,7 et 2 μ. Par contre, sous 1 mm., il est transparent mais on n'observe aucune bande. Ceci correspond à une bande d'absorption très large. Pour avoir sa forme il faudrait une épaisseur de 5 mm. C'est ce que nous avons fait dans d'autres expériences, mais nous avions à ce moment un montage qui nous a permis d'aller seulement jusqu'à 0,85 μ.

La figure 9 montre la partie correspondante de la courbe et son

(1) Cette fréquence ne peut pas être celle d'une raie excitée par une autre raie du mercure, car nous avons toujours posé avec un filtre et, d'autre part, les autres raies excitatrices se trouveraient dans une région où NO est absorbant. Enfin la présence d'une impureté (N_2O_4) semble peu probable. D'ailleurs à cette température la fréquence très intense de vibration de N_2O_4, est comprise entre 283 cm^{-1} (— 185° C) et 275 cm^{-1} (— 85° C) (70).

raccordement avec celle de Vodar, nous voyons que celui-ci est satisfaisant.

Malheureusement comme nous n'avons pas obtenu le maximum de la courbe, il n'est pas possible de se prononcer sur l'origine exacte de cette bande continue, probablement due au fait que nous avons dans le liquide des molécules N_2O_2.

On peut se demander si on ne devrait pas voir les bandes de vibration actives en infra-rouge. Malheureusement avec les épaisseurs utilisées, les bandes ne peuvent être que faibles et masquées par l'absorption continue.

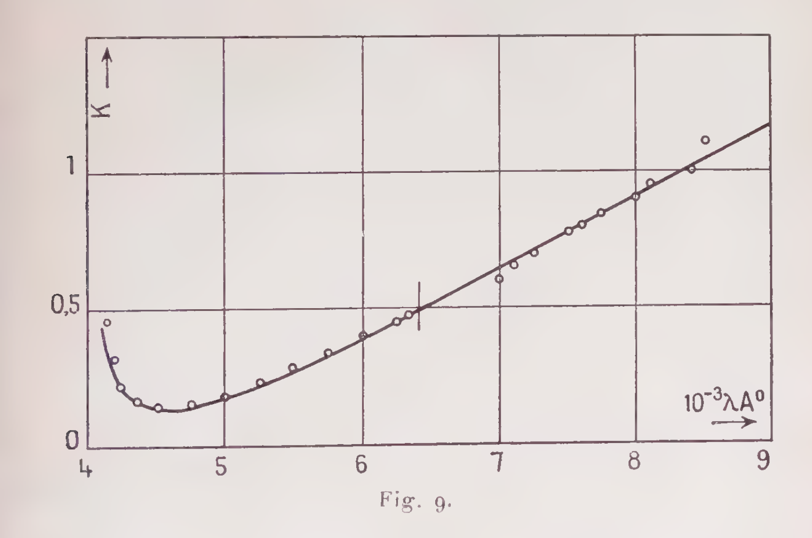


Fig. 9.

3° *Absorption dans l'ultra-violet.* — Nous avons vu que Vodar (74) avait étudié le spectre de NO liquide jusqu'à 4 000 Å. L'intensité de la bande que nous observons jusqu'à 8 500 Å présente un minimum à 4 600 Å mais croît ensuite très rapidement vers les courtes longueurs d'onde.

Nous avons voulu continuer cette étude et nous avons utilisé une cuve de 1/10 mm. Mais sous cette épaisseur NO liquide est encore complètement absorbant au delà de 3 600 Å (K = 150) (fig. 10).

Les coefficients obtenus entre 3 600 et 4 000 Å se raccordent avec ceux obtenus par Vodar au delà de 4 000 Å.

Il est évidemment intéressant d'aller plus loin et d'avoir une cuve suffisamment mince pour obtenir le maximum de cette bande intense qui est certainement due elle aussi aux molécules N_2O_2, et de comparer avec la bande très faible que nous observons dans le gaz dans la région

de 2 000 Å. Le spectre du solide que nous avons obtenu dans la région de 4 000 Å montre la même absorption intense que le liquide avec un déplacement de 150 Å vers les grandes longueurs d'onde.

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS D'INTERPRÉTATION THÉORIQUE

A. — Calcul des coefficients d'absorption et comparaison avec les résultats expérimentaux. Cas de N_2O.

On sait que l'absorption continue est produite par une transition qui a lieu à partir d'un niveau de l'état fondamental à un niveau quelconque de l'état excité qui se trouve au-dessus de l'énergie de dissociation.

La probabilité d'absorption d'Einsteïn $B_{\alpha''\rightarrow\alpha'}$ est définie comme étant l'énergie absorbée sous l'influence d'un rayonnement de densité 1 erg cm^{-3}, répartie sur un intervalle de 1 cm^{-1} au voisinage de la radiation considérée. La formule fondamentale donnant le coefficient d'absorption par molécule ε_m (ε_m étant défini par $I = I_0 e^{-\varepsilon_m N l}$) est la suivante :

$$\varepsilon_m = \frac{8\pi^3\nu}{3h} \mid D_{\alpha''\rightarrow\alpha'} \mid^2$$

$D_{\alpha''\rightarrow\alpha'}$ étant la matrice de passage de l'un des états à l'autre et ε_m et $B_{\alpha''\rightarrow\alpha'}$ étant reliés par la relation :

$$\varepsilon_m = h\nu B_{\alpha''\rightarrow\alpha'}.$$

Pour une molécule selon Born et Oppenheimer (6) on peut considérer D comme le produit d'un terme rotationnel, d'un terme vibratoire et d'un terme électronique $D_{n''-n'}$.

Condon (9) remarque que $D_{n''-n'}$ doit varier assez peu en fonction de l'écartement des noyaux d'une molécule diatomique. En supposant $D_{n''-n'}$ constant il arrive à la formule ondulatoire du principe de Frank. Le principe de Frank Condon permet ainsi à l'aide des courbes d'énergie potentielle des divers états de la molécule, d'étudier l'absorption continue selon trois degrés d'approximation.

— Le passage vertical de Frank trop sommaire.

— La méthode de la réflexion qui ne tient pas compte des fonctions d'onde de la courbe répulsive.

— L'intégration complète de D en fonction de l'écartement des noyaux en supposant le terme électronique constant.

C'est la méthode de la réflexion que nous utiliserons et nous l'appliquerons au cas de la molécule N_2O. C'est une molécule triatomique et par suite la représentation devrait se faire normalement dans l'espace par des surfaces d'energie potentielle. Stearn et Eyring (69) ont indiqué une méthode pour la détermination de ces fonctions potentiel pour les molécules polyatomiques.

Cependant la molécule N_2O est une molécule linéaire non symétrique comme le prouvent son spectre infra-rouge (55) et Raman (43). Nous avons alors pensé que nous pourrions en première approximation, pour expliquer la bande continue de N_2O, considérer la molécule comme diatomique, en supposant que deux atomes vibrent par rapport au troisième, la vibration de déformation étant supposée faible ; autrement dit, nous supposons que la molécule vibre comme N — N →← O.

C'est la bande continue dont le maximum se trouve à 1 840 Å que nous voulons ainsi interpréter. Sponer et Bonner (68) à la suite de leur étude sur l'absorption de N_2O dans l'ultra-violet moyen, ont examiné quels étaient les processus possibles de dissociation de N_2O. D'après ces auteurs et d'après ce que nous-même avons observé, il est à peu près certain que cette bande est due à une dissociation (33) :

$$N_2O \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$$

N_2O étant à l'état fondamental $^1\Sigma$, l'énergie de dissociation requise est alors 3,71 eV (52). La longueur d'onde limite étant 3 300 Å. La fréquence du maximum de la bande est 54 350 cm^{-1}, soit une énergie de 6,73 eV.

Cette bande serait due à la vibration ←N ←N O→ de fréquence 1 285 cm^{-1}.

Nous allons montrer que l'on peut l'expliquer en supposant la molécule vibrant comme N_2 →← O. La fréquence de vibration étant 1 285 cm^{-1}.

Nous allons alors tracer d'abord la courbe d'énergie potentielle de l'état de base. Nous calculerons ensuite les coefficients d'absorption et nous les comparerons aux coefficients expérimentaux ; nous déterminerons ensuite la courbe d'énergie potentielle de l'état excité.

1° Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental. — Il existe diverses fonctions pour représenter la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental, celle de Morse étant la plus correcte (48). Son équation est la suivante :

$$V''_{cm^{-1}} = D_e[1 - e^{-\alpha(r - r_e)}]^2 \qquad (1)$$

où :

D_e est l'énergie de dissociation,
r_e la distance d'équilibre des noyaux,
α une constante définie par la relation suivante (37) :

$$\alpha = \sqrt{8\pi^2 c x_e \omega_e \mu / h} \ \text{cm}^{-1}$$

où :

ω_e est la fréquence des oscillations infiniment petites,
x_e le coefficient d'anharmonicité,
μ la masse réduite en grammes,
h la constante de Planck :

$$\alpha = 1{,}9014 \sqrt{x_e \omega_e \mu} \ 10^{19} \ \text{cm}^{-1}$$

$x_e\omega_e$, ω_e sont donnés par la fréquence du fondamental et du premier harmonique de la vibration 1 285 cm^{-1}.

On a :

$$D_e = 29\,925 \ \text{cm}^{-1} \qquad \omega_e = 1\,291{,}91$$
$$x_e\omega_e = \omega_e^2/4D_e = 13{,}94 \qquad \alpha = 2{,}91865 \,.\, 10^8 \ \text{cm}^{-1}.$$

La masse réduite en grammes est déterminée par :

$$1/\mu = \frac{1}{1{,}66 \,.\, 10^{-24}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \frac{1}{1{,}66 \,.\, 10^{-24}} (1/16 + 1/28)$$
$$\mu = 16{,}9018 \,.\, 10^{-24} \ \text{g}.$$

La valeur de r_e est calculée à partir du moment d'inertie I_e, qui lui-même est calculé à partir de B_e constante de rotation :

$$B_e = h / 8\pi^2 c I_e$$

ce qui donne :

$$I_e = 66{,}58 \,.\, 10^{-40} \qquad I_e = \mu r_e^2 \qquad r_e \doteq 2 \ \text{Å}.$$

On utilise pour les calculs une autre équation à la place de la formule de Morse qui donne deux courbes voisines au voisinage du minimum : c'est l'équation utilisée par Gibson, Rice et Bayliss (24) du type Kratzer :

$$V'' = -a/\rho + b/\rho^2 \qquad \rho = r - r_0 \tag{II}$$

a, b et r_0 étant des constantes arbitraires.

L'identification avec la courbe de Morse au voisinage du minimum $(r = r_e)$ donne :

$$\rho_e = r_e - r_0 \qquad \rho_e = 2/\alpha$$
$$a = 16 D_e/\alpha \qquad b = 16 D_e/\alpha^2 \qquad \rho_e = 0{,}68 \ \text{Å}$$

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Juillet-Août 1952).

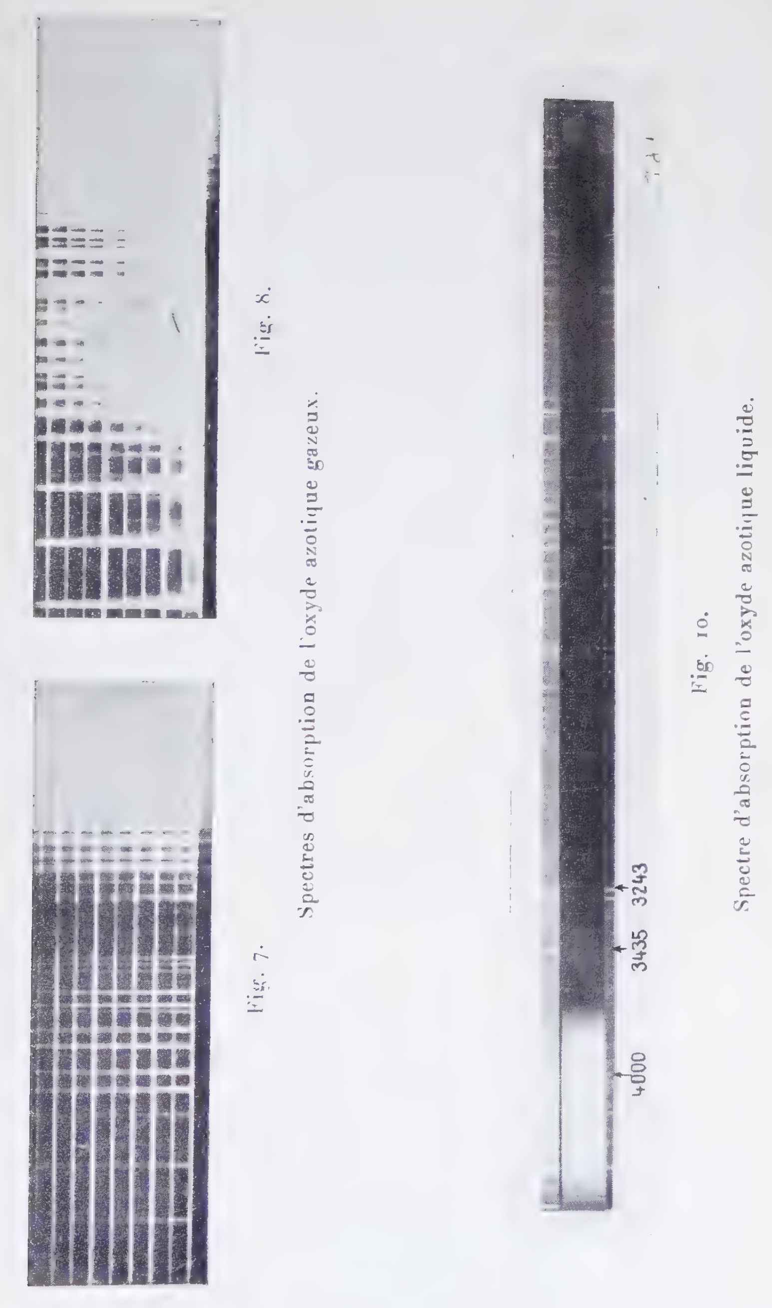


Fig. 7. Fig. 8.

Spectres d'absorption de l'oxyde azotique gazeux.

Fig. 10.

Spectre d'absorption de l'oxyde azotique liquide.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

2° **Fonction d'onde de la courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental.** — Le calcul consiste à intégrer l'équation de Schrödinger du mouvement de vibration :

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - V]\psi = 0 \qquad \text{(III)}$$

E énergie totale,
V énergie potentielle.

En utilisant la formule de Kratzer, on trouve (24) pour le niveau $v = 0$:

$$\psi_0 = \frac{(2l)^{m+\frac{1}{2}}}{(2m)!^{\frac{1}{2}}} \rho^m e^{-l\rho} \qquad \text{(IV)}$$

pour le niveau $v = 1$:

$$\psi_1 = \frac{(2l)^{m+\frac{1}{2}} \cdot 2m}{[(2m+1)(2m)!]^{\frac{1}{2}}} \times \rho^m . e^{-l\rho}\left[1 - \frac{l\rho}{m}\right] \qquad \text{(V)}$$

avec les notations :

$$K^2 = 8\pi^2 \mu/h^2 = 56{,}568 . 10^{14}$$
$$K^2 b = m(m-1) \qquad m = 179$$
$$K^2 a = 2lm \qquad l = 259{,}21$$

3° **Calcul théorique des coefficients d'absorption.** — Ce calcul utilise la méthode de la réflexion qui ne nécessite que la connaissance de la fonction d'onde de l'état fondamental. Nous en rappellerons simplement ici le résultat :

L'équation donnant ε peut s'écrire :

$$\varepsilon = K\nu\left[\int \psi'\psi'' dr\right]^2 \qquad \text{(VI)}$$

ψ'' et ψ' étant respectivement les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité.

ψ'' est donné par les équations qui précèdent ; en faisant des approximations (26), il vient finalement :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = K\psi''^2. \qquad \text{(VII)}$$

La courbe d'énergie potentielle de l'état excité peut être représentée par une formule empirique qui conduise à une solution convenable quand elle est substituée dans l'équation de Schrödinger (III).

L'absence de spectre de bandes dans l'ultra-violet proche de N_2O sous forte pression et avec des cuves de grande longueur (52) indique que la courbe d'énergie potentielle de l'état excité est répulsive.

Nous pouvons alors choisir pour V′ la formule suivante (24) :

$$V' = q + p/\rho^2 \qquad \text{(VIII)}$$

avec :

$$\rho = r - r_0$$

p et q étant des constantes que l'on calcule à partir des coefficients d'absorption.

Les calculs sont faits à partir du minimum de V″ alors que les transitions s'effectuent à partir de V = o. On a donc :

$$V' = \nu + \omega_0$$

ω_0 étant l'énergie de vibration du niveau $v = 0$:

$$\omega_0 = 642 \text{ cm}^{-1}$$

En combinant alors les équations (IV) (VII) et (VIII) il vient finalement :

$$\log \frac{\varepsilon}{\nu} = C - m \log(\nu + \omega_0 - q) - \frac{2M/p^{\frac{1}{2}}}{(\nu + \omega_0 - q)^{\frac{1}{2}}} . \qquad \text{(IX)}$$

Ceci suppose évidemment que nous avons considéré que toutes les molécules se trouvent dans l'état fondamental au niveau $v = 0$ à la température où nous opérons ($t = 20^\circ$ C). Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas ainsi et comment nous devons faire intervenir dans nos calculs le niveau $v = 1$. Il reste trois constantes à déterminer qui sont : p, q et C. Pour cela il suffit de faire coïncider cette courbe théorique en trois points avec la courbe expérimentale. Pour cela on choisit le maximum ce qui impose deux conditions et un point quelconque sur la courbe qui donne la troisième condition.

Nous ne développerons pas ici ces calculs qui ont déjà été faits sur les hydracides (59). On obtient finalement les résultats suivants :

avec $\nu_M = 54\,350$ $\log(\varepsilon/\nu)_M = \bar{4},749$

et

$\nu_D = 46\,950$ $\log(\varepsilon/\nu)_D = \bar{5},318$

on trouve :

$$C = 958,0298 \qquad p = 15\,139 \qquad q = 23\,245$$

Le calcul nous montre certains écarts existant entre les coefficients d'absorption théoriques et expérimentaux.

Mais nous avons supposé dans nos calculs que toutes les molécules dans l'état fondamental se trouvaient au niveau $v = 0$. Or ceci n'est pas vrai dans le cas de N_2O.

L'étude dans l'ultra-violet moyen de l'absorption de N_2O (49) montre que cette absorption varie avec la température. Cet effet de température est dû à une variation dans la distribution des molécules absorbantes sur les différents niveaux à l'état fondamental (24).

La fraction du nombre total de molécules pour chaque niveau est donnée par la formule suivante (distribution de Maxwell-Boltzmann) (18) :

$$f''_n = \frac{e^{-E''_n/kT}}{\Sigma e^{-E''_n/kT}}$$

où E''_n est l'énergie du niveau n.

Le coefficient d'absorption total est donné par la formule suivante :

$$\varepsilon = f_0\varepsilon_0 + f_1\varepsilon_1 + \ldots + f_n\varepsilon_n$$

où ε_0, ε_1, ..., ε_n sont les coefficients d'absorption partiels des molécules sur les différents niveaux de vibration.

Lorsque la température varie c'est la répartition des molécules sur les différents niveaux qui varie, c'est-à-dire $f_0, f_1, \ldots, f''_n$ tandis que les coefficients d'absorption relatifs aux différents niveaux ne sont pas modifiés.

Pour N_2O à la température ordinaire nous ne pouvons pas négliger la contribution du niveau $v = 1$, ce que nous avons fait jusqu'à présent dans nos calculs.

N_2O possède en effet une fréquence de déformation $\nu = 589$ cm^{-1}. Bien que nous considérions la molécule comme diatomique, nous ne pouvons pas négliger l'effet de température certainement dû à la vibration de faible fréquence. La répartition des molécules aux niveaux $v = 0$ et $v = 1$ est alors $f_0 = 0{,}95$ et $f_1 = 0{,}05$.

L'énergie d'un niveau de vibration est en effet donnée par l'équation suivante (37) :

$$E_v/hc = G(v) = \omega_e(v + 1/2) - x_e\omega_e(v + 1/2)^2 + \ldots$$
$$v = 0, 1, 2 \ldots$$
$$G(0) = 1/2\omega_e - 1/4x_e\omega_e$$
$$G(1) = G(0) + \omega_e - 2x_e\omega_e$$
$$G(2) = G(1) + \omega_e - 4x_e\omega_e$$

avec :

$$\omega_e = 600 \text{ cm}^{-1} \qquad x_e\omega_e = 5{,}35$$

ce qui donne :

$$e^{-E_0/kT} = 0{,}227 \qquad e^{-E_1/kT} = 0{,}0124 \qquad e^{-E_2/kT} = 0{,}000707$$
$$\Sigma e^{-E_n/kT} = 0{,}240$$

d'où :

$$f_0 = 94,6\ \text{o/o} \qquad f_1 = 5,1\ \text{o/o} \qquad f_2 = 0,3\ \text{o/o}\ ^{(1)}$$

Les coefficients ε_0 que nous avons calculés représentent la contribution du niveau $v = 0$, nous allons calculer la contribution du niveau $v = 1$.

La fonction d'onde de l'état de base pour le niveau $v = 1$ est donnée par l'équation (V). La courbe d'énergie potentielle de l'état excité est toujours donnée par l'équation (VIII) :

$$V' = q + p/\rho^2.$$

En combinant les équations (V) (VII) et (VIII), il vient :

$$\left.\begin{aligned} \log \frac{\varepsilon_1}{\nu} = C_1 - m \log(\nu + \omega_1 - q) - \frac{2Ml_1 p^{\frac{1}{2}}}{(\nu + \omega_1 - q)^{\frac{1}{2}}} \\ + 2 \log \left[1 - \frac{l_1}{m} \frac{p^{\frac{1}{2}}}{(\nu + \omega_1 - q)^{\frac{1}{2}}} \right] \end{aligned}\right\} \quad (X)$$

$$m = 179$$
$$l = 257,76$$
$$\omega_1 = \omega_0 + \omega_e - 2x_e\omega_e = \omega_0 + 1\,264$$

Il reste une constante à déterminer : C_1. On écrit que la valeur maximum de ε_0 est égale au coefficient d'absorption maximum de la courbe expérimentale. En effet, dans la région du maximum le niveau de vibration $v = 0$ contribue seul à l'absorption (56).

On a alors :

$$p = 14\,274 \qquad q = 25\,060$$
$$C = 953,4683 \qquad C_1 = 954,98395$$

Le tableau IV montre pour quelques valeurs de ν, les résultats obtenus. On a porté sur ce tableau les valeurs de ε expérimentales, les valeurs de ε_0, ε_1, $f_0\varepsilon_0 + f_1\varepsilon_1$, et l'erreur ainsi commise sur ε.

Pour $\nu = 59\,300$, le coefficient d'absorption expérimental est déjà affecté par la deuxième bande de N_2O (bande C).

La comparaison des résultats montre que nous avons une représentation assez correcte de la courbe d'absorption expérimentale.

La figure 11 montre la comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe théorique. La figure 12 représente les courbes d'énergie potentielle de l'état de base et de l'état excité de N_2O.

(1) Cette répartition calculée pour la fréquence $589\ cm^{-1}$ est très approximative pour la vibration considérée.

TABLEAU IV

ν	ε_0	ε_1	ε expérim.	$f_0\varepsilon_0 + f_1\varepsilon_1$	$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$
42 918	0,00032	0,15	0,008	0,0078	2,5 0 0
43 478	0,0033	0,309	0,0187	0,0185	1 »
44 052	0,0049	0,711	0,041	0,0401	2,2 »
44 642	0,0165	0,149	0,094	0,099	5 »
45 248	0,05	2,82	0,196	0,188	4 »
45 871	0,138	4,88	0,40	0,375	6 »
46 511	0,347	7,58	0,71	0,71	0 »
47 850	1,68	13,3	2,05	2,25	10 »
48 350	2,64	14,5	3,17	3,22	1,5 »
49 360	6,12	13,9	6,5	6,5	0 »
50 760	13,8	7,3	13,2	13,46	2 »
52 140	23	0,795	21	21,9	4 »
53 800	30,5	2,183	28,3	29	2,5 »
54 350	31,3	4,55	29,8	29,8	0 »
55 200	30,7	8,91	29,7	29,6	0,2 »
57 240	22,6	15,6	24,6	22,25	9 »
59 300	12,3	13,4	15,6	12,3	21 »

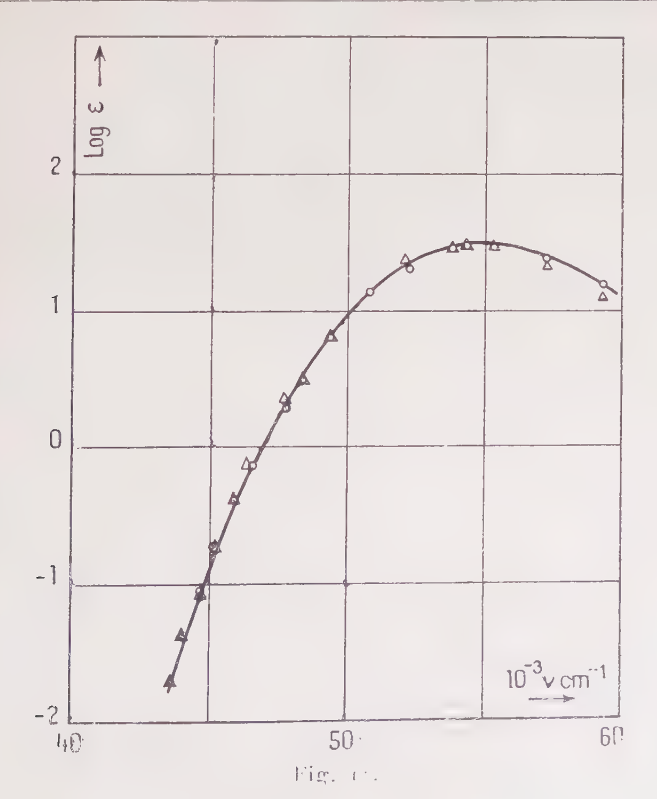


Fig. [illegible]

Il serait évidemment intéressant de connaître expérimentalement la répartition des molécules de N_2O aux différents niveaux de vibration. Pour cela il faut étudier les spectres d'absorption de N_2O dans cette région ($\lambda_m = 1\,840$ Å), en fonction de la température. Les coefficients d'absorption relatifs à chaque niveau de vibration ne doivent pas changer pour une fréquence donnée en fonction de la température. Seule la répartition sur les différents niveaux est modifiée.

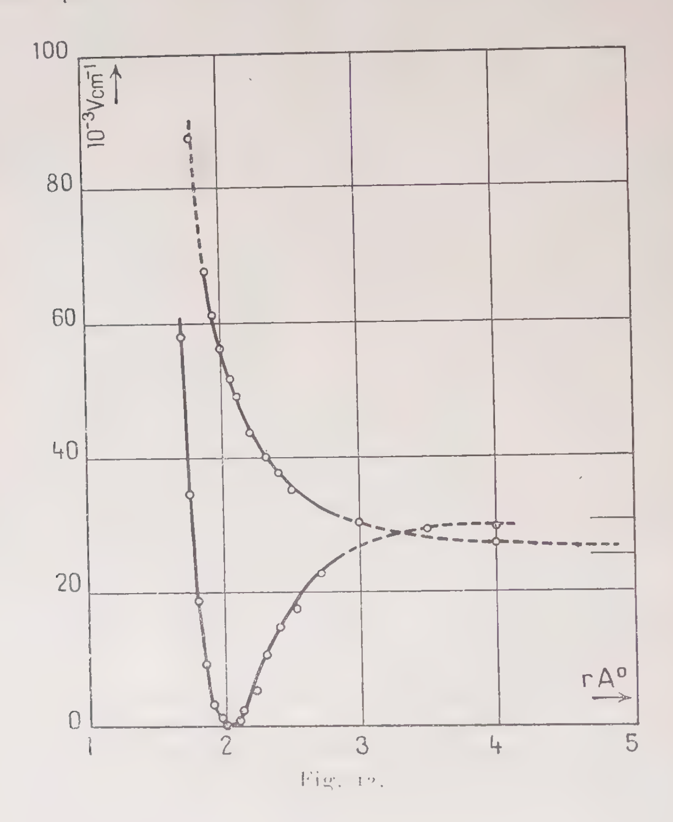


Fig. 12.

Une telle étude permettrait de calculer cette répartition et de montrer l'absorption constante de chaque niveau de vibration.

Quoi qu'il en soit l'ensemble des résultats montre qu'il n'est pas incorrect, pour l'étude du spectre continu, de considérer N_2O comme une molécule diatomique telle que $N_2 \rightarrow\leftarrow O$.

Nous avons dit que l'état de base de N_2O était $^1\Sigma$ et que notre bande d'absorption (B) était due à la dissociation :

$$N_2O \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + O\,(^1D).$$

En fait cette dissociation est très discutée et on a proposé pour cette bande 4 processus de dissociation (68).

$$N_2O \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + O(^1D) \qquad (I)\ \ \Delta E = 3{,}71\ eV$$
$$N_2O \rightarrow NO(^2\Pi) + N(^4S) \qquad (II)\ \ \Delta E = 3{,}87\ eV$$
$$N_2O \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + O(^1S) \qquad (III)\ \ \Delta E = 5{,}9\ eV$$
$$N_2O \rightarrow NO(^2\Pi) + N(^2D) \qquad (IV)\ \ \Delta E = 6{,}15\ eV$$

Nous avons écarté les cas (II) et (IV) car nous ne croyons pas que la dissociation soit accompagnée de formation de NO et l'hypothèse de la vibration $N_2 \rightarrow\leftarrow O$ s'est trouvée appuyée par nos calculs.

Quant à (III) il est impossible pour la raison suivante : l'énergie de dissociation est de 5,29 eV, c'est-à-dire : 47 950 cm^{-1}. La limite de l'absorption continue serait alors 2 100 Å. Ceci est impossible puisque la courbe obtenue dans cette région (49) est la continuation de la nôtre jusqu'à 2 350 Å. Par conséquent, à notre avis la dissociation a bien lieu suivant le processus :

$$N_2O \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^1D)$$

B. — Etats vibratoires de la molécule NO

On sait que l'état fondamental de la molécule NO est l'état $^2\Pi$.

On a prédit différents états excités pour cette molécule (48); c'est ainsi que certains états excités ont déjà été observés : les bandes β correspondent à un passage de l'état fondamental $^2\Pi$ à un état $^2\Pi$ excité. Les bandes γ correspondent au passage de l'état de base $^2\Pi$ à l'état excité $^2\Sigma$ à 44 199 cm^{-1}.

Quant aux bandes δ elles correspondent au passage de l'état $^2\Pi$ à un état excité $^2\Sigma$ à 52 260 cm^{-1}. Mais d'autres états ont été prédits qui pourraient peut-être expliquer la présence de bandes continues dans le spectre de NO.

Les courbes d'énergie potentielle de NO sont données sur la figure 13. En ce qui concerne la bande continue la plus intense que nous observons ($\lambda_m = 1\,470$ Å) nous pensons qu'elle peut être due à une transition entre l'état fondamental $^2\Pi$ et l'état excité $^2\Pi$. La construction des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental $^2\Pi$ et de l'état excité $^2\Pi$ connus, ainsi que le calcul de l'énergie potentielle du maximum et de la limite d'absorption continue montrent que cette explication est plausible.

1° Courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental $^2\Pi$. — Nous pouvons la représenter par la formule de Morse :

$$V'' = De[1 - e^{-\alpha(r - r_e)}]^2.$$

La valeur de l'énergie de dissociation de la molécule NO est très discutée; la valeur de cette énergie de dissociation D_0 étant de 5,29 eV selon les uns et 6,49 eV selon les autres.

Cette énergie de dissociation peut se calculer à partir de l'équation :

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2 + 1,87 \text{ eV}$$

en prenant :

$$D(O_2) = 5,084 \text{ eV},$$

on obtient :

$$D(NO) = 5,29 \quad \text{ou} \quad 6,49 \text{ eV}$$

selon que l'on prend pour $D(N_2)$:

$$7,38 \quad \text{ou} \quad 9,76 \text{ eV}$$

$D(N_2)$ étant mal connu.

Diverses considérations interviennent en faveur de l'une ou l'autre de ces valeurs.

Herzberg (35) admet la valeur 5,29 eV. Il pense (ce qui a été confirmé par Tanaka) que les bandes du système ε sont la suite des bandes du système γ et il explique la différence d'intensité par une prédissociation, dont la limite est comprise entre 51 088 et 53 271 cm^{-1}.

Par contre Gaydon (22) pense, d'après la prédissociation suggérée par Kaplan (40) (mais contredite par Tanaka) dans le système β, et d'après les mesures de Hagstrum et Tate (30) sur l'ionisation de NO, que $D(NO) = 6,49$ eV. De plus, d'après ses propres mesures (23), il n'est pas d'accord avec Herzberg sur le fait que les bandes ε et γ font partie du même système. Enfin Glockler (25) par comparaison avec les séries CO, NO, O_2, OF admet également la valeur 6,49 eV.

Si l'on admet que la bande continue observée appartient bien à la molécule NO, la fréquence du maximum est de 68 000 cm^{-1}.

Supposons $D_0 = 6,49 \text{ eV} = 52\,350 \text{ cm}^{-1}$. Or à l'état fondamental, la dissociation se fait en deux atomes, selon le processus :

$$NO \rightarrow N(^4S) + O(^3P),$$

tandis qu'à l'état excité $^2\Pi$, cette dissociation se fait de la façon suivante :

$$NO \rightarrow N(^4S) + O(^1D),$$

l'énergie nécessaire pour passer de $O(^3P)$ à $O(^1D)$ est de 15 870 cm^{-1} (22). L'énergie D_0 pour l'état excité serait donc : 68 220 cm^{-1}, ce qui est incompatible avec la valeur trouvée pour la fréquence du maximum. Ceci nous conduit donc à penser que la valeur de l'énergie de dissociation de NO est 5,29 eV, soit 42 670 cm^{-1}.

Or D_0 est compté à partir du niveau $v = 0$. On a donc par conséquent :

$$D_e = D_0 + (1/2\omega_e - 1/4x_e\omega_e) = 43\,644 \text{ cm}^{-1}.$$

α est donné par la formule que nous avons vu précédemment :

$$\alpha = 1{,}9014\sqrt{x_e\omega_e\mu}\; 10^{19}.$$

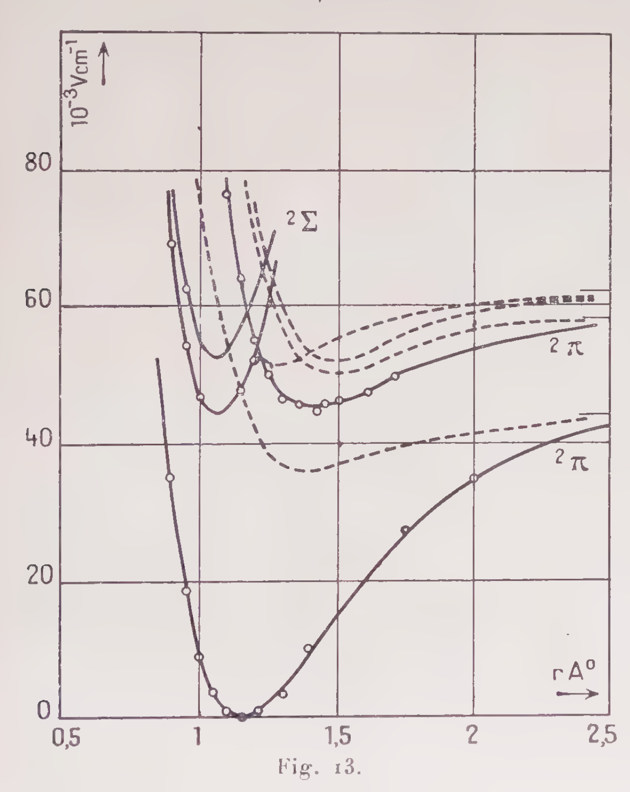


Fig. 13.

Nous avons pris les valeurs de ω_e, $x_e\omega_e$ et r_e dans les tables (48) et (36).

$$r_e = 1{,}15 \text{ Å} \qquad \omega_e = 1\,906$$
$$x_e\omega_e = 14{,}504 \qquad \alpha = 2{,}5592 \cdot 10^{8} \text{ cm}^{-1}.$$

La courbe d'énergie potentielle de l'état fondamental est représentée sur la figure 13.

2° Courbe d'énergie potentielle de l'état excité $^2\Pi$. — On peut également la représenter par la formule de Morse :

$$V' = D'_e\,(1 - e^{-\alpha'(r - r'_e)})^2.$$

La valeur de D'_e est déduite de la valeur de D_e trouvée pour l'état fondamental ; on a :

$$D'_0 = D_0 + 15\,870 = 58\,540\ \text{cm}^{-1},$$

c'est-à-dire 7,26 eV (35).

Mais l'équation ci-dessus représente la courbe avec un minimum nul pour $r = r'_e$; le minimum de l'état excité se trouve à une énergie $E_0 = 5{,}64$ eV (34) au-dessus de l'état fondamental ; on a donc :

$$D'_e = 7{,}26 - 5{,}64 = 1{,}62\ \text{eV} = 13\,060\ \text{cm}^{-1}$$

avec :

$$\omega_e = 1\,038\ \text{cm}^{-1} \quad r_e = 1{,}42\ \text{Å} \quad \alpha = 3{,}04224 . 10^8\ \text{cm}^{-1}\ (48)\ \text{et}\ (63).$$

La courbe d'énergie potentielle de l'état excité est représentée sur la figure 13.

On peut alors calculer l'énergie correspondant au minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état de base. On trouve pour $r = 1{,}15$ Å :

$$V' = 21\,200\ \text{cm}^{-1},$$

c'est à-dire par rapport au niveau $v = 0$ de l'état de base une fréquence :

$$\nu = 21\,200 + 45\,500 = 66\,700\ \text{cm}^{-1}$$

ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 1\,500$ Å.

Nous voyons que nous sommes très près de notre maximum expérimental $\lambda_m = 1\,470$ Å.

Nous savons de plus que la courbe expérimentale est certainement perturbée par les bandes de vibration.

D'autre part, la longueur d'onde limite calculée de l'absorption continue pour cette bande est 1 700 Å. Notre bande d'absorption s'arrêtant vers 1 600 Å est bien dans la limite : remarquons de plus que la dernière bande observée du système β est à la longueur d'onde de 1 760 Å.

Il apparaît donc comme probable que notre bande d'absorption est une bande de la molécule NO due à la transition $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$.

— Quant à la deuxième bande continue beaucoup plus faible que nous observons dans le spectre, nous savons que son interprétation est beaucoup plus difficile. Si nous nous arrêtions à la limite de nos observations, soit 2 300 Å, nous pourrions penser que cette bande appartient à NO et qu'elle est due à une transition entre l'état fondamental $^2\Pi$ et un état excité où l'énergie de dissociation est la même 5,29 eV, par exemple l'état $^4\Pi$, prédit par Mulliken. En effet, dans ce cas la limite calculée de l'absorption continue est 42 670 cm^{-1}, soit 2 340 Å ; comme l'absorption est très faible, il serait possible

d'admettre que nous sommes vers la limite. Malheureusement un tel état excité est prédit mais non connu. Il est impossible alors de savoir théoriquement vers quelle fréquence se trouverait le maximum d'absorption. Mais si d'autre part nous admettons que la bande observée par Herzberg est le prolongement de la nôtre, une telle interprétation n'est plus possible puisque la bande qu'il observe s'étend jusqu'à 2 600 Å. Il est difficile de savoir si ces deux bandes se raccordent, Herzberg ne donnant pas de coefficients d'absorption. Mais nous pensons tout de même qu'il en est ainsi, car Herzberg a pris une cuve de 30 m pour ses expériences, ce qui correspond à des coefficients d'absorption encore plus faibles que les nôtres. Aussi croyons-nous plutôt que cette bande est due aux molécules associées N_2O_2.

De nombreux auteurs ont admis que NO n'est pas polymérisé à l'état gazeux. Mais le nombre de molécules N_2O_2 peut être très faible et ne pas avoir été mis en évidence par les méthodes utilisées : mesure de densité, étude de la susceptibilité magnétique. Quant aux mesures sous pression (7) elles n'ont pas mis en évidence une compressibilité anormale de NO, mais le procédé utilisé ne permet de déceler qu'une assez forte association moléculaire. D'ailleurs, d'après Johnston et Weimer (38) les molécules N_2O_2 pourraient être présentes dans NO à la pression atmosphérique.

L'étude du spectre d'absorption de NO liquide dans cette région, où l'on sait qu'il présente une absorption intense due aux molécules polymérisées N_2O_2, est donc du plus grand intérêt et permettrait sans doute de conclure.

L'étude du gaz NO comprimé serait également d'un grand intérêt, nous comptons poursuivre des recherches dans ces deux directions.

C. — Exceptions aux lois de Lambert et de Beer dans le spectre de vibration de NO

Nous avons vu que dans les bandes de vibration de NO, par suite de l'insuffisance du pouvoir de résolution du spectrographe (62), les lois de Lambert et de Beer n'étaient pas vérifiées. Or on sait qu'il existe de nombreux exemples, en particulier, dans les spectres infra-rouge des gaz, où l'on observe les mêmes exceptions à ces lois. Nielsen (51) a montré quelle interprétation théorique on pouvait déduire de cet ensemble d'expériences.

Rappelons d'abord quelques résultats sur la fonction de transmission d'un spectrographe :

Quand un spectrographe transmet une radiation non monochromatique de fréquence ν_i, il transmet une bande de fréquence de largeur finie.

On montre que la répartition de l'énergie dans la bande de fréquence transmise est une fonction de $(\nu - \nu_i)$ et de a, a étant la largeur de la fente.

Dans un calcul général, la forme de la fonction $f(\mid \nu - \nu_i \mid, a)$ n'a pas beaucoup d'importance. Elle dépend des phénomènes de diffraction et des aberrations.

Soit une cuve de longueur l remplie avec un gaz de coefficient d'absorption k_ν, pour une radiation de fréquence ν, la transparence T_i à la fréquence ν_i est définie par I_i/I_{0i} où I_{0i} est l'intensité de la radiation transmise par la cuve et le spectrographe quand la cuve est vide, et I_i l'intensité de la radiation transmise quand la cuve est remplie de gaz absorbant. Si S_ν représente la répartition de l'énergie dans la radiation qui tombe sur la fente à travers la cuve vide, on a :

$$T_i = I_i/I_{0i} = \int_0^\infty S_\nu e^{-k_\nu l} f(\mid \nu - \nu_i \mid, a) d\nu \Big/ \int_0^\infty S_\nu f(\mid \nu - \nu_i \mid, a) d\nu.$$

On peut considérer S_ν comme constant dans l'intervalle de fréquence, alors l'équation prend la forme :

$$T = \int_0^\infty e^{-k_\nu l} f(\mid \nu - \nu_i \mid, a) d\nu \Big/ \int_0^\infty f(\mid \nu - \nu_i \mid, a) d\nu.$$

Dans certains cas la transparence est indépendante de la largeur de la fente du spectrographe. En particulier dans le cas considéré par Elsasser (15) où la bande d'absorption est constituée par un grand nombre de raies d'absorption équidistantes. Le coefficient d'absorption K_ν sera dans ce cas périodique avec une période d qui est assez faible pour que $f(\mid \nu - \nu_i \mid, a)$ ne change pas dans l'intervalle d considéré.

T peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$T = 1/d \int_\nu^{\nu+d} e^{-k_\nu l} d\nu$$

lorsque l'élargissement de la raie est dû à des chocs non élastiques, le coefficient d'absorption est donné par la formule générale (77) :

$$k_\nu = \sum_m k_{\nu_m} = \sum_m [\alpha_m \delta / \pi(\nu - \nu_m)^2 + \delta^2]$$

chaque terme de la somme représentant une raie d'absorption. Chaque raie est caractérisée par deux constantes, la fréquence ν_m du centre de la raie et la constante :

$$\alpha_m = \int_0^\infty k_{\nu_m} d\nu$$

la constante δ est la même pour toutes les raies.

Dans les conditions normales δ est donné approximativement par l'expression suivante :

$$\delta = 1/\pi n(2\pi kT)^{1/2}\rho^2[(m + M)/mM]^{1/2}.$$

n est le nombre total de molécules par unité de volume.
k la constante de Boltzmann.
T la température absolue.
ρ le rayon des molécules dans la théorie des chocs inélastiques.
m masse de la molécule absorbante.
M masse des molécules étrangères.

Notons que α_m est proportionnel à la concentration du gaz absorbant, c'est-à-dire proportionnel à la pression partielle p. D'autre part, δ est proportionnel au nombre total de molécules par unité de volume et par suite à la pression totale P.

Dans le cas étudié par Elsasser (15) où la bande d'absorption est constituée par un grand nombre de raies équidistantes, on obtient la formule générale suivante pour la transparence :

$$T = \int_0^\infty e^{-A \coth 2\beta} J_0\left(\frac{iA}{\sinh 2\beta}\right) dA$$

(J_0 fonction de Bessel).

$$A = \alpha l/d$$

avec :

$$\beta = \pi\delta/d$$

Des simplifications peuvent être apportées à cette formule en faisant quelques approximations. En particulier si la largeur de la raie d'absorption peut être considérée comme petite par rapport à la distance qui sépare deux raies, la formule précédente se simplifie et on obtient le résultat suivant :

$$T = 1 - \Phi(\pi\alpha l\delta/d)^{1/2}$$

dans lequel Φ désigne l'intégrale de probabilité.

Si l n'est pas trop grand on obtient alors la formule suivante (15) :

$$A = 2(\alpha l\delta)^{1/2} I_0 \qquad \text{(I)}$$

où A est la densité d'absorption.

Dans l'étude de l'absorption infra-rouge de la vapeur d'eau atmosphérique, Elsasser (16) avait montré que la densité d'absorption était donnée par une formule analogue.

Dans le cas qui nous intéresse, les conditions d'approximation précédentes sont à peu près réalisées : ensemble de raies nombreuses et sensiblement équidistantes, largeur de raie assez faible. Nous devons donc nous attendre à trouver une loi analogue pour la densité

d'absorption des bandes de vibration de NO. C'est effectivement ce que l'expérience a montré.

La densité d'absorption est approximativement représentée par la formule suivante :

$$d = K\sqrt{lpP}, \qquad \text{(II)}$$

c'est-à dire proportionnelle à la racine carrée de la longueur de la cuve, de la pression totale et de la pression partielle du gaz absorbant.

On voit que les formules (I) et (II) sont équivalentes puisque α est proportionnel à la pression partielle p du gaz absorbant et δ proportionnel à la pression totale P.

K est une constante pour une température déterminée. En effet, nous remarquons que dans l'expression de δ la température intervient par $T^{1/2}$, mais elle intervient aussi dans n nombre de molécules par unité de volume : n étant inversement proportionnel à la température absolue, par suite il en résulte que δ est inversement proportionnel à la racine carrée de T.

Nous devons donc observer une variation de la densité en fonction inverse de $T^{1/4}$. Les expériences faites à — 150° C, montrent en effet que d est inversement proportionnel à la racine quatrième de la température absolue. D'où :

$$d = K'T^{-1/4}p^{1/2}P^{1/2}L^{1/2}.$$

Nous pouvons conclure que les mesures d'intensité faites sur les bandes de vibration de NO vérifient les théories basées sur des expériences faites sur des spectres de rotation en infra-rouge. Il est certain que l'on ne se trouve jamais exactement dans le cas idéal où les formules simplifiées se vérifieraient rigoureusement, mais les spectres analysés s'en rapprochent suffisamment pour que les lois énoncées s'appliquent avec une approximation satisfaisante.

D. — NO liquide

Nous avons vu que dans le cas de NO liquide le spectre d'absorption est complètement différent de celui du gaz, le spectre Raman également. Nous pensons qu'il faut en chercher une explication dans une association à l'état liquide.

L'étude de la densité (11), de la chaleur spécifique (39), du pouvoir rotatoire magnétique, de la biréfringence magnétique (4), de la susceptibilité magnétique de NO liquide, montrent qu'il présente près de son point de liquéfaction tous les caractères d'un liquide polymérisé.

En particulier d'après la formule de Van Vleck, la susceptibilité de NO (1 cm^3) à — 161,4° C est égale à $116{,}2\ 10^{-6}$. Or Bizette a trouvé

expérimentalement $\chi = 3,54 \cdot 10^{-6}$. Il en déduit que le nombre de molécules polymérisées à cette température est de 97 o/o.

Si l'étude du pouvoir rotatoire magnétique ne permet pas une telle affirmation pour le nombre des dimères, par contre la biréfringence magnétique donne le même résultat.

L'étude de l'effet Raman suggère que les molécules de NO liquide sont associées en molécules doubles. Notre étude sommaire du spectre infra-rouge semble également confirmer cette hypothèse.

Pauling a proposé pour NO plusieurs structures (54). La première des deux structures ci-dessous :

$$:\dot{N} = \ddot{O}: \qquad \qquad \overset{-}{:\ddot{N}} = \dot{O}\overset{+}{:}$$
$$\text{I} \qquad \qquad \qquad \text{II}$$

donnerait facilement des molécules doubles stables :

$$:\ddot{O} = \ddot{N} - \ddot{N} = \ddot{O}:$$

Mais la différence de stabilité entre les structures (I) et (II) est assez faible pour qu'il existe une résonance presque complète entre elles, et on peut admettre pour la molécule la structure :

$$:N \overset{\cdots}{=} O:$$
$$\text{III}$$

Cette structure est très stable (plus que la structure I) de sorte que NO n'est pas polymérisé à l'état gazeux. On peut considérer cette structure III comme une résonance entre les trois structures suivantes :

$$\overset{+}{.}\dot{N}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}\overset{-}{:} \qquad :\dot{N} = \ddot{O}: \qquad \overset{-}{:\ddot{N}} = \dot{O}\overset{+}{:}$$

Il est possible que l'équilibre soit rompu en faveur de la structure (I) à l'état liquide, où l'on aurait alors des molécules polymérisées.

En ce qui concerne le spectre de la molécule associée, jusqu'ici les données relatives à ce spectre étaient si vagues qu'aucune interprétation n'a été avancée. Vodar (74) a cependant fait remarquer qu'étant donné le très grand écart qui existe entre les régions d'absorption du gaz et du liquide, des forces d'interaction, du type Van der Waals, seules ne pouvaient pas rendre compte de cet énorme écart et que celui-ci constituait donc une preuve de plus de l'association de NO à l'état liquide. Nous allons essayer d'examiner cette question plus en détail, à la lumière des résultats actuellement acquis.

Nous avons donné sur la figure 13, les courbes d'énergie potentielle de l'état de base et des différents états excités de la molécule NO ; ces schémas ont été calculés en particulier par Mulliken : les courbes d'énergie potentielle en trait plein sont les courbes trouvées expérimen-

talement ; ce sont l'état fondamental $^2\Pi$, l'état excité $^2\Pi$, les états excités $^2\Sigma$ correspondant à la bande continue de 1 470 Å et aux bandes β, γ, δ. En trait pointillé on a tracé les états prédits par Mulliken, mais non encore prouvés expérimentalement. Nous remarquons immédiatement que tous ces niveaux ont une énergie de dissociation supérieure ou égale à 5,29 eV. NO liquide présente un spectre d'absorption continu dans le rouge ; l'énergie de dissociation est donc trop forte pour que le spectre continu soit dû à une transition entre l'état fondamental et un des états excités calculés de NO. De plus les perturbations apportées à ces niveaux par le passage de l'état gazeux à l'état liquide sont trop faibles pour que l'on puisse expliquer ce spectre. Il est d'autre part difficile d'admettre que l'état fondamental du liquide soit un des états excités calculés pour le gaz, l'énergie de vaporisation aurait alors une valeur absurde. Il faut alors admettre la possibilité de nouveaux niveaux, pour lesquels l'énergie de dissociation serait très inférieure à celle des niveaux calculés jusqu'à maintenant. Ces nouveaux niveaux peuvent appartenir soit à la molécule NO, soit à la molécule N_2O_2. Il est possible que le calcul, repris sur ces nouvelles bases, apporte des précisions intéressantes.

L'excitation pourrait se faire de diverses manières :

Une seule molécule NO *est excitée.* — C'est un cas analogue à celui qui se présente pour certaines bandes d'absorption de l'oxygène liquide qui sont dues à l'excitation d'une seule molécule O_2.

Certains auteurs, en particulier Salow et Steiner (71), ont montré en effet que les bandes situées entre 2 400 et 2 800 Å et qui n'existent que dans O_2 condensé, apparaissent aussi dans les mélanges de O_2 avec d'autres gaz étrangers. Cette influence est une preuve évidente du fait qu'une seule molécule est excitée. Dans ce cas en effet, les chocs peuvent se produire entre une molécule O_2 excitée d'une part, et une molécule neutre O_2 ou une molécule d'un gaz quelconque d'autre part.

Les deux molécules du dimère sont excitées à la fois. — On pense, sans que jusqu'à présent on ait pu l'expliquer correctement, que c'est ce qui a lieu dans le cas de certaines bandes d'absorption de $(O_2)_2$ (17).

Pour l'oxyde azotique, la question revient à savoir quel électron peut être assez perturbé pour donner un nouveau niveau très différent des niveaux de la molécule isolée.

$$:\ddot{O} = \dot{\ddot{N}} \quad . \quad . \quad \dot{\ddot{N}} = \ddot{O}:$$

Il est possible que l'électron donnant le spectre caractéristique du dimère soit un des électrons de la liaison N — N.

L'energie de liaison entre les atomes d'azote semble d'ailleurs faible. On a signalé (21) (57), que cette énergie de liaison était de l'ordre de 0,1 eV.

Comme nous connaissons la fréquence de vibration N — N dans N_2O_2, $\nu = 259\ cm^{-1}$, nous pouvons calculer la répartition des molécules sur les différents niveaux : $v = 0$; $v = 1$..., en supposant que les niveaux sont harmoniques :

$$f_n = \frac{e^{-E_{n''}/kT}}{\Sigma e^{-E_{n''}/kT}}.$$

Pour T = 113 °K, on trouve :

$$f_0 = 96\ o/o$$
$$f_1 = 4\ o/o$$

D'autre part nous pouvons donner un tracé approximatif de la courbe d'énergie potentielle de l'état de base en calculant r_e par la règle de Badger (2) étendue aux molécules polyatomiques.

$$\omega_e c = 1/2\pi\ .(k/\mu)^{1/2}$$

On calcule d'abord la force de liaison k à partir de la fréquence de vibration. On trouve ici :

$$k = 5{,}9 . 10^4 \text{ dynes/cm.}$$

La distance d'équilibre r_e est alors donnée par la relation empirique :

$$k(r_e - d_{ij})^3 = 1{,}86 . 10^5$$

d_{ij} ne dépend que du rang des éléments de la molécule dans le tableau périodique.

$$d_{ij} = 0{,}68$$
$$r_e = 2{,}15\ \text{Å}$$

Nous pouvons comparer ce résultat avec les figures de diffraction données par les rayons X dans l'oxyde azotique liquide.

La courbe de répartition montre des agrégats diatomiques. Elle présente plusieurs maxima situés respectivement à environ : 1,15 Å, 2,2 Å et 3,5 Å.

Nous pouvons essayer d'expliquer ces maxima en admettant le schéma suivant pour la molécule polymérisée :

$$\underset{2}{O} = \underset{1}{N} - \underset{3}{N} = \underset{4}{O}$$

Si l'on part d'un atome d'azote (1) on rencontre : un atome d'oxygène (2) à 1,15 Å ce qui correspond au premier maximum ; un atome d'azote (3) situé à 2,15 Å, deuxième maximum ; enfin un autre atome d'oxygène (4) situé à 2,15 + 1,15 = 3,3 Å ce qui correspond au troisième maximum.

On peut donc dire que la valeur 2,15 Å trouvée pour la distance N — N est d'un bon ordre de grandeur.

Si nous considérons deux molécules NO jointives :

O — N   N — O

on peut calculer la distance ci-dessus à partir de la densité. On trouve

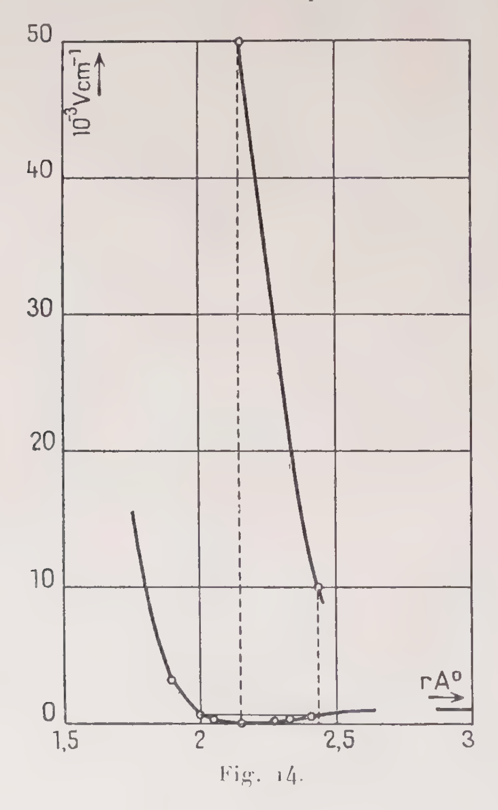


Fig. 14.

ainsi 3,42 Å ; la valeur calculée à partir de la distance N — N donne 3,3 Å, valeur inférieure ce qui est normal, puisque dans le calcul à partir de la densité on suppose les molécules juxtaposées. Nous admettrons comme distance N — N la valeur 2,15 Å trouvée.

On peut alors tracer la courbe d'énergie potentielle de l'état de base. Un schéma de cette courbe est donné sur la figure 14. On peut tracer les niveaux $v = 0$ et $v = 1$ respectivement situés à 130 et 389 cm^{-1} au-dessus du minimum. Bien que le pourcentage de molécules au

niveau $v = 1$ soit faible il se peut que la fonction d'onde aux extrémités du niveau $v = 1$ soit assez forte pour donner lieu à une absorption, tandis que le niveau $v = 0$ donnerait lieu à une absorption dans une autre région. Par réflexion on obtiendrait une courbe d'absorption à plusieurs maxima : le maximum intense dans l'ultra-violet vers 2 000 Å correspondrait au niveau $v = 0$, et la bande dans l'infra-rouge (maximum vers 1 μ) correspondrait au niveau $v = 1$. L'écart de ces maxima étant en fréquence environ 40 000 cm^{-1} (fig. 14).

Nous rappelons que dans le gaz on a trouvé une bande vers 2 000 Å que l'on pourrait attribuer à la molécule N_2O_2.

Il est évidemment difficile de conclure avant d'avoir le spectre d'absorption de NO liquide dans sa totalité et celui du gaz comprimé pur ou en présence de gaz étrangers.

Travail effectué au laboratoire de Physique Enseignement de la Sorbonne (Prof. E. Darmois).

BIBLIOGRAPHIE

1. Aumont (R.). — *R. G. E.*, 1950, **59**, 175.
2. Badger (R. M.). — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 128.
3. Bhagavantam (S.). — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 437.
4. Bizette (H.). — *Ann. Phys.*, 1946, **1**, 233-334.
5. Blue (R. W.) et Giauque (W. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 993.
6. Born (M.) et Oppenheimer (R.). — *Ann. der Phys.*, 1927, **84**, 474.
7. Briner (E.), Biedermann (H.) et Rothen (A.). — *J. de Chim. Phys.*, 1926, **3**, 157.
8. Cabannes (J.) et Rousset (A.). — *C. R.*, 1938, **206**, 85.
9. Condon (E. U.). — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 858.
10. Dalmon (R.). — *Thèse*. Paris, 1943.
11. Dejardin (G.) et Schwegler (Mlle R.). — *Rev. Opt.*, 1934, **13**, 356.
12. Delivre (G.). — Dipl. Et. Sup. Paris, 1943.
13. Duncan (A. B. F.). — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 638.
14. Dutta (A. K.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A **138**, 84.
15. Elsasser (W. M.). — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 768.
16. Elsasser (W. M.). — *Astro. J.*, 1938, **87**, 497.
17. Ellis (J. W.) et Kneser (H. O.). — *Z. fur Phys.*, 1933, **86**, 583.
18. Fink (P.) et Goodeve (C. F.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **163**, 592.
19. Freymann (R.) et Naherniac (H.). — *J. de Phys.*, 1934, **5**, 75.
20. Flory (P. J.) et Johnston (H. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2641
21. Finkelnburg (W.). — *Kontinuierliche Spektren*, Berlin, 1938.
22. Gaydon (A. G.). — *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*. London, 1947
23. Gaydon (A. G.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1944, **56**, 90 et 160.
24. Gibson (G. E.), Rice (O. K.) et Bayliss (N. S.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 19.

25. GLOCKLER (G.). — *J. Chem. Phys*, 1948, **18**, 604.
26. GOODEVE (C. F.) et TAYLOR (A. W. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **152** 221.
27. GOODEVE (C. F.) et RICHARDSON (F. D.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 4.
28. GORDON (R. R.) et POWELL (H.). — *J. Sci. Instrum.*, 1945, **22**, 12.
29. GRAY (J.). — *J. Chem. Soc.* London, 1905, **87**, 1601.
30. HAGSTRUM (H. D.) et TATE (J. T.). — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 354.
31. HENRY (L.). — *Nature*, 1934, **134**, 498.
32. HERZBERG (G.) et BERSTEIN (H. J.). — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 77.
33. HERZBERG (G.). — *Z. fur Phys. Chem.*, 1932, B **17**, 68.
34. HERZBERG (G.). — *Molecular Spectra and Molecular Structure.* New-York, 1945.
35. HERZBERG (G.) et MUNDIE (L. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 263.
36. HULBURT (H. M.) et HIRSCHFELDER (J. O.). — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 61.
37. JEVONS (W.). — *Report of Band Spectra of Diatomic Molecules*, Cambridge, 1932.
38. JOHNSTON (H. L.) et WEIMER (H. R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 625.
39. JOHNSTON (H. L.) et GIAUQUE (W. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3194.
40. KAPLAN (J.). — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1406.
41. LAINE (P.). — *Rev. Opt.*, 1933, **12**, 473.
42. LAMBREY (M.). — *Ann. Phys.*, 1930, **14**, 95.
43. LANGSETH (A.) et NIELSEN (J. R.). — *Nature*, 1932, **130**, 92.
44. LEIFSON (S.). — *Astro. J.*, 1926, **63**, 73.
45. MAYENCE (Mlle J.). — *J. de Physique et du Radium*, 1951, **12**, 744.
46. MAYENCE (Mlle J.) et VODAR (B.). — *C. R.*, 1950, **230**, 634.
47. MAYENCE (Mlle J.), ROMAND (J.) et VODAR (B.). — *C. R.*, 1949, **228**, 1799.
48. MULLIKEN (R. S.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1932, **4**, 1-86.
49. NICOLLE (J.) et VODAR (B.). — *C. R.*, 1940, **210**, 142.
50. NIELSEN (A. H.) et GORDY (W.). — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 781.
51. NIELSEN (J. R.), THORNTON (V.) et DALE (E. B.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 307.
52. NOYES (W. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 807.
53. ORSTEIN (L. S.) et WENDT (J. J.). — *Physica*, 1935, **2**, 503.
54. PAULING (L.). — *Nature of the Chemical Bond*, 1948.
55. PLYLER (E. K.) et BARKER (E. F.). — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827 ; 1932, **41**, 369.
56. PORRET (D.) et GOODEVE (C. F.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **165**, 31.
57. RICE. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 367.
58. ROEBUCK (J. R.). — *Rev. Sci. Instrum.*, 1943, **14**, 90.
59. ROMAND (J.). — *Ann. Phys.*, 1949, **4**, 529.
60. ROMAND (J.) et MAYENCE (Mlle J.). — *C. R.*, 1949, **228**, 998.
61. SANNIE (Ch.), AMY (L.) et POREMSKI (V.). — *C. R.*, 1936, **202**, 1042.
62. SCHAEFER (Cl.). — *Ann. der Phys.*, 1905, **16**, 93.
63. SCHMID (R.). — *Z. fur Phys.*, 1930, **64**, 84.
64. SEN GUPTA (P. K.). — *Nature*, 1935, **136**, 513.
65. SMITH (L. G.). — *Rev. Sci. Instrum.*, 1942, **13**, 65.

66. Snow (C. P.), Rawling (F. I. G.) et Rideal (E. K.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **124**, 453.
67. Snow (C. P.) et Rideal (E. K.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **126**, 355.
68. Sponer (H.) et Bonner (L. G.). — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 33.
69. Stearn (A. E.) et Eyring (H.). — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 778.
70. Sutherland (G. B. B. M.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **141**, 342 et 535.
71. Salow (H.) et Steiner (W.). — *Z. fur Phys.*, 1936, **99**, 137.
72. Tanaka (Y.). — *J. Sci. Inst. Japan*, 1949, **43**, 160.
73. Taylor (A. H.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1934, **24**, 192.
74. Vodar (B.). — *Thèse.* Paris, 1944.
75. Vodar (B.), Jardillier (Mlle Y.) et Mayence (Mlle J.). — *C. R.*, 1946, **222**, 1493.
76. Vodar (B.), Jardillier (Mlle Y.) et Mayence (Mlle J.). — *C. R.*, 1946, **222**, 1343.
77. Weisskopf (V.). — *Phys. Zeits.*, 1933, **1**, 34.
78. Wood (R. W.). — *J. Chem. Phys.*, 1937, **7**, 287.
79. Wulf (O. R.) et Melvin (E. H.). — *Phys Rev.*, 1932, **39**, 180.
80. Ta (Yeou). — *C. R.*, 1938, **206**, 1371.

DIFFRACTION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES PAR DES OUVERTURES DANS LES ÉCRANS PLANS CONDUCTEURS [1]

Par Jean-Pierre VASSEUR

INTRODUCTION

Depuis l'énoncé par Huyghens en 1678 du principe qui porte son nom, la diffraction a été beaucoup étudiée, cependant il n'existe pas encore de solution générale correcte.

La première méthode utilisée pour résoudre le problème dérive des idées de Huyghens. Les calculs anciens de Fresnel et de Kirchhoff puis de Kottler ont permis d'étudier la diffraction dans les instruments d'optique mais donnent dans bien d'autres cas des résultats assez peu concordants avec l'expérience.

Une méthode différente, et également assez ancienne, consiste à intégrer les équations de Maxwell en tenant compte des conditions aux limites imposées par les obstacles. Ce procédé réussit dans quelques cas particuliers et conduit alors à des formules rigoureusement exactes, mais en général très difficiles à manipuler numériquement.

Un nouvel intérêt a été porté récemment à l'étude de la diffraction lorsque la technique radioélectrique a permis un emploi courant d'ondes extrêmement courtes. De nombreux auteurs ont alors repris la question et quelques-uns ont proposé des méthodes très ingénieuses et originales, sans cependant donner de solution générale.

Le but de ce travail est d'examiner la possibilité d'utiliser le principe de Huyghens pour trouver une formule exacte de diffraction.

Nous avons étudié rapidement les traductions mathématiques classiques de ce principe puis nous avons entrepris de traiter rigoureusement le problème de la diffraction par une ouverture dans un écran plan parfaitement conducteur.

Nous sommes arrivés à des formules qui, si elles ne sont pas d'une manipulation mathématique très aisée, nous auront au moins permis d'énoncer le principe de Huyghens sous une forme correcte.

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 10 juin 1950 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Nous proposons enfin des formules simplifiées valables quand l'ouverture est suffisamment grande.

Enfin devant le petit nombre de mesures des champs rapprochés de diffraction, nous avons entrepris une étude expérimentale de cette question en utilisant des ondes radioélectriques ultra-courtes. Les formules simplifiées interprètent correctement les résultats.

I. — EXPRESSIONS CLASSIQUES DU PRINCIPE DE HUYGHENS

Après avoir été énoncé sous une forme philosophique par Huyghens (7) le principe qui porte son nom a été mis par Fresnel sous la forme où il est encore utilisé en optique élémentaire. Une théorie un peu plus correcte a été donnée par Kirchhoff pour les ondes scalaires. De nombreux auteurs ont tenté d'étendre la formule de Kirchhoff, aux ondes électromagnétiques, mais le calcul est assez délicat et c'est Kottler qui y parvint le premier.

Avant de donner une expression vraiment correcte du principe de Huyghens, nous allons parler rapidement de ces deux formules qui sont encore très employées. Après avoir seulement énoncé la formule de Kirchhoff, nous démontrerons la formule de Kottler et nous verrons alors où elle est inexacte.

a) **La formule de Kirchhoff.** — Soit une fonction u vérifiant l'équation des ondes : $\Delta u + K^2 u = 0$.

Soit un domaine fini D limité par une surface S. Nous supposons connues les valeurs de u et $\frac{\partial u}{\partial n}$ sur la surface S ($\overline{n}$ normale à S dirigée vers l'extérieur), et de plus que u et $\frac{\partial u}{\partial n}$ sont continus sur S.

On démontre alors aussitôt que l'intégrale :

$$\int\int_s \left(u \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial u}{\partial n}\right) d\sigma \qquad , \qquad \varphi = \frac{e^{-ikr}}{r}$$

a pour valeur $4\pi u$ en un point P intérieur à D et o en un point M extérieur.

La formule :

$$u(p) = \frac{1}{4\pi} \int\int_s \left(u \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial u}{\partial n}\right) d\sigma$$

est connue en optique sous le nom de formule de Kirchhoff.

Elle a longtemps été considérée comme la traduction analytique du principe de Huyghens pour la raison suivante.

Cette formule considère le rayonnement arrivant au point P comme résultant de l'interférence de rayonnements émis par les différents points de S. Or, un élément de S contient deux sources :

$\varphi \frac{\partial u}{\partial n} d\sigma$ représente une onde sphérique dont l'amplitude est la même dans toutes les directions. C'est le rayonnement d'une sphère pulsante située au point $d\sigma$ de S.

$u \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma$ représente une onde sphérique dont l'amplitude varie comme $\cos(\bar{n}, \bar{r})$ (en effet $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \cos(\bar{n}, \bar{r})$), c'est le rayonnement d'un doublet acoustique placé au point $d\sigma$.

La somme de ces deux rayonnements a un diagramme d'amplitude en cardioïde ($\rho = 1 + \cos\theta$) et l'on explique ainsi qu'il n'y a lieu de considérer que l'une des enveloppes des ondes sphériques émises par les différents éléments $d\sigma$.

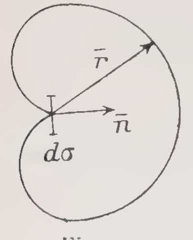


Fig. 1.

En d'autres termes ces ondelettes ne donnent pas de rayonnement vers l'arrière. On a ainsi levé une objection fondamentale au principe de Huyghens. Mais si ceci est très rigoureux quand S est une surface fermée il n'en est plus de même pour l'application à un cas de diffraction où S représente l'ouverture d'un écran.

Dans ce cas, on imagine une surface fictive continuant l'ouverture le long de l'écran et entourant à l'infini le point où l'on veut calculer le champ et on prend la valeur o pour u et $\frac{\partial u}{\partial n}$ sur cette surface, tandis que sur l'ouverture on prend les valeurs du champ incident. Les hypothèses initiales de continuité ne sont alors plus vérifiées.

De plus on avait supposé u et $\frac{\partial u}{\partial n}$ nuls sur l'écran, et la formule de Kirchhoff leur y donne une valeur finie. On pourrait penser faire un calcul par approximations successives en reprenant ces valeurs pour base d'un nouveau calcul et en répétant ce processus, mais rien ne dit que le calcul converge, d'autant plus que les valeurs de u et $\frac{\partial u}{\partial n}$ calculées tout près de l'ouverture ne coïncident pas avec celles prises pour base du calcul, et qu'il y a lieu également de faire intervenir dans le calcul la surface à l'infini dont la contribution ne tend pas vers zéro.

Nous n'insisterons pas sur ces considérations bien connues et nous constaterons cependant que malgré tous ces inconvénients théoriques, cette formule donne souvent d'excellents résultats numériques.

C'est pourquoi on a voulu l'étendre sur ondes électromagnétiques.

Comme chaque composante des champs satisfait à l'équation des ondes il était naturel d'écrire :

$$\overline{E}(p) = \frac{1}{4\pi} \int\int_s \left(\overline{E} \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial \overline{E}}{\partial n}\right) d\sigma$$

$$\overline{H}(p) = \frac{1}{4\pi} \int\int_s \left(\overline{H} \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial \overline{H}}{\partial n}\right) d\sigma$$

Si cette formule est indiscutable dans le cas où la surface S est fermée et où les conditions de continuité sont respectées, elle est manifestement fausse dans les autres cas pour la simple raison que les champs obtenus alors ne vérifient pas les équations de Maxwell (ils contiennent des sphères pulsantes électromagnétiques). Ceci n'est pas pour nous étonner, puisque nous avons vu que nous n'avions pas le droit d'appliquer la formule de Kirchhoff, à chaque composante des champs si S n'est pas fermée.

C'est pour éliminer cet inconvénient que Kottler a fait une théorie qui suit de beaucoup plus près les idées de Huyghens et qui ne fait intervenir que des sources élémentaires physiquement concevables.

b) 1° Formules de Kottler. — L'idée fondamentale de Kottler est de remplacer un problème de « valeurs aux limites » par un problème de « discontinuité aux limites ».

Il considère un écran plan percé d'un orifice de forme quelconque. La fonction de l'écran est d'arrêter la propagation des ondes, mais comme la théorie ne tient pas compte des conditions imposées par l'écran, Kottler considère que son écran est « noir ». Ceci signifie que l'écran absorbe les ondes incidentes quelles qu'elles soient, sans jamais en réfléchir aucune. Mathématiquement il n'impose aucune condition aux limites. Kottler considère donc un rayonnement incident sur l'écran, et qui n'est pas modifié par la présence de celui-ci. Son idée de base consiste alors à supposer le rayonnement incident en quelque sorte coupé sur le plan de l'écran, de sorte qu'il ne continue pas sa marche de l'autre côté.

Le rayonnement de l'autre côté de l'écran est alors produit par des sources fictives réparties sur la surface de l'ouverture et déterminées de façon à ce que la discontinuité du champ de part et d'autre de chaque point de cette surface recouverte de sources, soit précisément égale à la valeur du champ incident en ce point. On voit que cette méthode serre de très près les idées de Huyghens.

Le calcul de Kottler étant un peu long, nous allons reproduire la démonstration équivalente de de Broglie (4). Nous ne ferons qu'indiquer la méthode car certains calculs seront repris plus loin.

Si nous supposons la présence de charges électriques et magnéti-

ques et de courants électriques et magnétiques, de densités respectives $\rho\ \delta\ \bar{i}\ \bar{j}$ les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \overline{E}}{\partial t} = \text{rot}\,\overline{H} - \frac{4\pi}{c}\,\bar{i}$$

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = \text{rot}\,\overline{E} + \frac{4\pi}{c}\,\bar{j}$$

$$\text{div}\,\overline{E} = 4\pi\rho$$

$$\text{div}\,\overline{H} = 4\pi\delta.$$

Dans tout ce qui suit nous supposerons que toutes les quantités considérées dépendent du temps par un facteur :

$$e^{i\omega t} = e^{ikct} \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$

de sorte que le temps ne sera plus écrit dans les équations. Nous définissons de la façon usuelle les potentiels scalaire et vecteur V et $\overline{A}$ et les antipotentiels scalaire et vecteur V′ et $\overline{A}'$ tels que :

$$\overline{E} = -ik\overline{A} - \overline{\text{grad}}\,V - \text{rot}\,\overline{A}'$$

$$\overline{H} = -ik\overline{A}' - \overline{\text{grad}}\,V' + \text{rot}\,\overline{A}$$

Mais les relations de Lorentz :

$$\text{div}\,\overline{A} + ikV = 0 \qquad \text{div}\,\overline{A}' + ikV' = 0$$

nous permettent de ne considérer que les potentiels vecteurs :

$$(1) \qquad \begin{cases} \overline{E} = -ik\overline{A} + \dfrac{1}{ik}\,\overline{\text{grad}}\,\text{div}\,\overline{A} - \text{rot}\,\overline{A}' \\ \overline{H} = -ik\overline{A}' + \dfrac{1}{ik}\,\overline{\text{grad}}\,\text{div}\,\overline{A}' + \text{rot}\,\overline{A} \end{cases}$$

Si les courants $\bar{i}$ et $\bar{j}$ circulent sur la surface S dont le contour est C les potentiels vecteurs sont :

$$(2) \qquad \overline{A} = \frac{1}{c}\int\!\!\int_s \bar{i}\,\varphi\,d\sigma \qquad \overline{A}' = \frac{1}{c}\int\!\!\int_s \bar{j}\,\varphi\,d\sigma.$$

Où nous posons comme dans toute la suite :

$$\varphi = \frac{e^{-ikr}}{r}$$

r étant la distance du point où l'on calcule le champ au point où circule le courant.

D'autre part, il est bien connu que les discontinuités rencontrées en traversant une surface portant des sources sont données par ($\overline{n}$ normale à S dirigée dans le sens de la propagation) :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \overline{i} = -\frac{c}{4\pi}\,\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}} & \rho = -\frac{1}{4\pi}\,\overline{n}\,.\,\overline{\mathrm{E}} \\ \overline{j} = \frac{c}{4\pi}\,\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}} & \delta = -\frac{1}{4\pi}\,\overline{n}\,.\,\overline{\mathrm{H}} \end{array} \right.$$

Donc, *si nous supposons que le champ est nul d'un côté de la surface* S et si nous y répartissons des sources ρ δ $\overline{i}$ $\overline{j}$, nous aurons de l'autre côté un champ $\overline{\mathrm{E}}$ et $\overline{\mathrm{H}}$ donné par les relations 3.

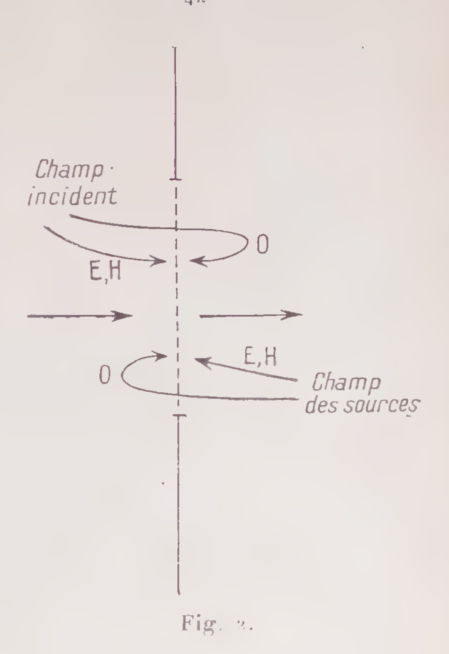


Fig. 2.

Kottler suppose alors que le champ des sources réparties sur l'ouverture S de l'écran est nul d'un côté de S, et pour que le champ de ces sources soit en continuité avec le champ incident il y répartit les sources calculées par les relations (3) où $\overline{\mathrm{E}}$ et $\overline{\mathrm{H}}$ représentent le champ incident.

En somme le champ dans tout l'espace est la somme de deux champs dont chacun est nul d'un côté de l'ouverture, et qui se raccordent le long de celle-ci.

En associant les formules (1) (2) et (3) on obtient les relations bien connues :

$$(4a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\mathrm{E}} = \frac{1}{4\pi ik} \oint_c \overline{\mathrm{grad}\,\varphi}\,(\overline{\mathrm{H}}\,.\,\overline{ds}) \\ \qquad + \frac{1}{4\pi} \int\!\!\int_s [ik\varphi\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}} - (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}}) \wedge \overline{\mathrm{grad}\,\varphi} - (\overline{n}\,.\,\overline{\mathrm{E}})\,\overline{\mathrm{grad}\,\varphi}]\,d\sigma \end{array} \right.$$

$$(4b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\mathrm{H}} = -\frac{1}{4\pi ik} \oint \overline{\mathrm{grad}\,\varphi}\,(\overline{\mathrm{E}}\,.\,\overline{ds}) \\ \qquad - \frac{1}{4\pi} \int\!\!\int_s [ik\varphi\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}} + (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}}) \wedge \overline{\mathrm{grad}\,\varphi} + (\overline{n}\,.\,\overline{\mathrm{H}})\,\overline{\mathrm{grad}\,\varphi}]\,d\sigma \end{array} \right.$$

que l'on peut encore écrire par analogie avec les formules de Kirchhoff :

$$(5a)\left\{\begin{aligned}\overline{\mathrm{E}} = \frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\mathrm{grad}}\,\varphi\,(\overline{\mathrm{H}}.\overline{ds}) + \frac{1}{4\pi}\oint_c \varphi\overline{\mathrm{E}}\wedge\overline{ds} \\ + \frac{1}{4\pi}\int\!\!\int_s\left(\varphi\frac{\partial\overline{\mathrm{E}}}{\partial n} - \overline{\mathrm{E}}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)d\sigma\end{aligned}\right.$$

$$(5b)\left\{\begin{aligned}\overline{\mathrm{H}} = -\frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\mathrm{grad}}\,\varphi\,(\overline{\mathrm{E}}.\overline{ds}) + \frac{1}{4\pi}\oint_c \varphi\overline{\mathrm{H}}\wedge\overline{ds} \\ + \frac{1}{4\pi}\int\!\!\int_s\left(\varphi\frac{\partial\overline{\mathrm{H}}}{\partial n} - \overline{\mathrm{H}}\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)d\sigma\end{aligned}\right.$$

Dans ces relations $\overline{\mathrm{E}}$ et $\overline{\mathrm{H}}$ au premier membre sont les valeurs du champ diffracté tandis qu'au second membre ils sont les valeurs du champ incident au point centre de l'élément $d\sigma$.

$\overline{n}$ est la normale à l'écran dirigée de la lumière incidente vers la lumière diffractée. Le contour C de l'ouverture S est orienté dans le sens inverse des aiguilles d'une montre pour un observateur orienté comme $\overline{n}$.

Enfin, les dérivations portent sur le centre de l'élément $d\sigma$.

L'interprétation physique de ces formules est bien simple, dans les relations (4*a*) (4*b*) l'intégrale de surface représente le champ des sources superficielles réparties sur la surface de l'ouverture tandis que l'intégrale de contour représente le champ de charges linéaires réparties sur le contour de l'ouverture. Ces charges servent de réservoir aux courants qui arrivent normalement au contour et que l'on ne peut pas arrêter brusquement sans cesser de satisfaire aux équations de conservation. Il est bien nécessaire que le fluide transporté par ce courant s'accumule en une charge au point où l'on arrête le courant.

Si d'ailleurs on omet l'intégrale de contour, comme l'ont fait de nombreux auteurs, le champ fourni par les intégrales de surface seules ne satisfait plus aux équations de Maxwell.

Conséquences des formules de Kottler. — Avant de critiquer ces formules nous allons les appliquer à deux cas particuliers : un très petit trou et un trou circulaire de dimensions quelconques.

Fig. 3.

2° Rayonnement d'un petit trou dans un écran noir. — Supposons que le plan xoy représente un écran noir percé d'un

petit trou rectangulaire de dimensions $dxdy$ autour de l'origine.

Le champ incident est quelconque et arrive du côté des $z < 0$. Nous le représenterons par $\overline{E}$ $(E^x E^y E^z)$ et $\overline{H}$ $(H^x H^y H^z)$. Le champ diffracté portera l'indice 1 et nous allons le calculer en un point XYZ de la région $z > 0$.

Nous allons donc appliquer à ce cas les formules (4a) (4b).

Pour cela, nous appellerons xyz les coordonnées de l'origine, ceci parce que nous aurons à dériver par rapport à ce point, on a :

$$r = \{(X - x)^2 + (Y - y)^2 + (Z - z)^2\}^{1/2}$$
$$\varphi = e^{-\frac{ikr}{r}}.$$

Nous poserons pour abréger :

$$(6) \quad \begin{cases} V^x = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \left(ik \frac{e^{-ikr}}{r^2} + \frac{e^{-ikr}}{r^3}\right)(X - x) \\ V^y = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \left(\quad \text{»} \quad\quad \text{»} \quad \right)(Y - y) \\ V^z = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = \left(\quad \text{»} \quad\quad \text{»} \quad \right)(Z - z) \end{cases}$$

V^x, V^y, V^z sont les coordonnées de $\overline{\text{grad}}\ \varphi$.

Notons tout de suite des relations qui nous serviront dans la suite :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial X} = - V^x \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial Y} = - V^y \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial Z} = - V^z.$$

Nous noterons d'une façon générale la dérivée d'une composante A_x par $\frac{\partial A^x}{\partial y} = A^{x'}_y$, etc...

On a donc :

$$(7) \qquad V^{x'}_y = V^{y'}_x \qquad V^{z'}_y = V^{y'}_z \qquad V^{x'}_z = V^{z'}_x$$

et les identités qui s'en déduisent par dérivation telles que :

$$V^{x''}_{y^2} = V^{y''}_{xy}.$$

Enfin on a :

$$V^{x'}_x + V^{y'}_y + V^{z'}_z = - k^2 \varphi.$$

Nous allons maintenant calculer les différentes intégrales, posons pour abréger :

$$A = \oint \overline{\text{grad}}\ \varphi\ (\overline{H} . \overline{ds})$$

on trouve :

$$A_x = \int_x^{x+dx} V^x H^x dx + \int_y^{y+dy} (V^x + V^{x'}_x dx)(H^y + H^{y'}_x dx) dy$$
$$+ \int_{x+dx}^{x} (V^x + V^{x'}_y dy)(H^x + H^{x'}_y dy) dx + \int_{y+dy}^{y} V^x H^y dy.$$

On trouve ainsi en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$(8)\quad \begin{cases} A^x = -H^xV_y^{x'}dS - H_y^{x'}V^xdS + H^yV_x^{x'}dS + H_x^{y'}V^xdS \\ A^y = -H^xV_y^{y'}dS - H_y^{x'}V^ydS + H^yV_x^{y'}dS + H_x^{y'}V^ydS \\ A^z = -H^xV_y^{z'}dS - H_y^{x'}V^zdS + H^yV_x^{z'}dS + H_x^{y'}V^zdS \end{cases}$$

Enfin on trouve aussitôt que les autres intégrales ont pour composantes :

$$(9)\quad \begin{cases} \int\int_s (\bar{n} \wedge \bar{H})\varphi d\sigma & -H^y\varphi dS & H^x\varphi dS & 0 \\ \int\int_s (\bar{n} \wedge \bar{E}) \wedge \overline{\text{grad}}\ \varphi d\sigma & E^xV^zdS & E^yV^zdS & -dS(E^xV^x + E^yV^y) \\ \int\int_s (\bar{n}.\bar{E})\ \overline{\text{grad}}\ \varphi d\sigma & E^zV^xdS & E^zV^ydS & E^zZ^zdS \end{cases}$$

Nous obtenons alors E_1 en ajoutant ces intégrales après les avoir multipliées respectivement par $\frac{1}{4\pi ik}$, $\frac{1}{4\pi}$, $-\frac{1}{4\pi}$, $-\frac{1}{4\pi}$. Nous voyons ainsi apparaître dans E_1 le vecteur :

$$\frac{1}{4\pi}\left(-\frac{1}{ik}H_y^{x'} + \frac{1}{ik}H_x^{y'} - E^z\right)\overline{\text{grad}}\ \varphi$$

qui représente une sphère pulsante.

Fort heureusement la parenthèse est nulle puisque le champ incident vérifie les équations de Maxwell.

Une fenêtre de Huyghens ne contient donc jamais de sphère pulsante.

Ceci se conçoit d'ailleurs aisément car le rayonnement d'une sphère pulsante serait celui d'une charge $qe^{i\omega t}$, mais il est impossible qu'une telle charge existe sans qu'il y ait quelque part une autre charge $-qe^{i\omega t}$ qui rayonne elle aussi. On ne peut donc pas transporter les sphères pulsantes du domaine de l'acoustique à celui de l'électromagnétisme où les vibrations sont vectorielles et transversales.

Nous notons au passage que la simplification précédente, qui était indispensable pour que le champ diffracté vérifie les équations de Maxwell, fait disparaître de l'expression de celui-ci toute trace des composantes sur Oz du champ incident. Ceci posé, le calcul se termine sans difficultés et l'on trouve après un calcul analogue relatif à H_1 (voir formule (10) p. 10).

Ce champ doit vérifier les équations de Maxwell. Il se trouve qu'il est la somme des quatre champs $R_1'R_1''R_2'R_2''$ qui vérifient chacun pour leur compte les équations de Maxwell comme on le voit aussitôt en tenant compte des relations (7) et du fait qu'il faut maintenant dériver par rapport à XYZ.

$$
(10)\quad \left\{
\begin{array}{lllll}
E_1^x = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& -\dfrac{1}{ik} H^x V_y^{x'} & +\dfrac{1}{ik} H^y V_x^{x'} - ikH^y\varphi & - E^x V^z & \Big] \\
E_1^y = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& -\dfrac{1}{ik} H^x V_y^{y'} + ikH^x\varphi & +\dfrac{1}{ik} H^y V_x^{y'} & & - E^y V^z \Big] \\
E_1^z = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& -\dfrac{1}{ik} H^x V_y^{z} & +\dfrac{1}{ik} H^y V_x^{z} & + E^x V^x & + E^y V^y \Big] \\
H_1^x = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& - H^x V^z & & +\dfrac{1}{ik} E^x V_y^{x'} & -\dfrac{1}{ik} E^y V_x^{x'} + ikE^y\varphi \Big] \\
H_1^y = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& & - H^y V^z & +\dfrac{1}{ik} E^x V_y^{y'} - ikE^x\varphi & -\dfrac{1}{ik} E^y V_x^{y'} \Big] \\
H_1^z = \dfrac{dS}{4\pi}\Big[& H^x V^x & + H^y V^y & +\dfrac{1}{ik} E^x V_y^{z'} & -\dfrac{1}{ik} E^y V_x^{z'} \Big] \\
 & \underbrace{\qquad\qquad}_{R_2} & \underbrace{\qquad\qquad}_{R_2'} & \underbrace{\qquad\qquad}_{R_1'} & \underbrace{\qquad\qquad}_{R_1''}
\end{array}
\right.
$$

On a par exemple pour R''_2 :

$$ikH^x_1 + \frac{\partial E^z_1}{\partial Y} - \frac{\partial E^y_1}{\partial Z} = H^x\left(-ikV^z + \frac{1}{ik}V^{z''}_{y^2} - \frac{1}{ik}V^{y''}_{yz} + ikV^z\right) = 0, \text{ etc...}$$

Nous remarquerons de plus que les champs $R'_1 R''_1 R_2 R''_2$ sont identiques à ceux bien connus du rayonnement de doublets élémentaires portés par Ox et Oy, plus exactement :

R'_1 est le champ d'un dipôle magnétique porté par Oy de moment :

$$\mathfrak{M}^y = -\frac{idSE^x}{4\pi k}.$$

R''_1 est le champ d'un dipôle magnétique porté par Ox de moment :

$$\mathfrak{M}^x = \frac{idSE^y}{4\pi k}.$$

R'_2 est le champ d'un dipôle électrique porté par Oy de moment :

$$M^y = \frac{idSH^x}{4\pi k}.$$

R''_2 est le champ d'un dipôle électrique porté par Ox de moment :

$$M^x = -\frac{idSH^y}{4k\pi}.$$

Un petit trou percé dans un écran noir rayonne, d'après la formule de Kottler, comme s'il contenait deux doublets. Un doublet électrique se déduisant de la projection de $\overline{H}$ sur le plan de l'ouverture par une rotation de $+\frac{\pi}{2}$, une multiplication par $\frac{dS}{4\pi k}$ et dont la vibration a un retard de phase de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à $\overline{H}$; un doublet magnétique se déduisant de la projection de $\overline{E}$ sur le plan de l'ouverture par une rotation de $-\frac{\pi}{2}$, une multiplication par $\frac{dS}{4\pi k}$ et dont la vibration a un retard de phase de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à $\overline{E}$.

L'ouverture ne contient en aucun cas de sphère pulsante.

(Les rotations sont comptées autour de la normale $\overline{n}$ dirigée dans le sens de la propagation).

Il est assez normal de voir apparaître ces dipôles puisque au fond nous les avons introduits dans les hypothèses d'établissement des formules de Kottler lorsque nous avons supposé qu'en chaque point les densités de courant étaient proportionnelles aux champs incidents.

Il est plus curieux de voir disparaître, de l'expression du champ diffracté, les composantes normales E^z, H^z du champ incident.

Dans l'établissement des formules, nous avons disposé sur la surface des charges proportionnelles à E^z et H^z et ce sont là les seules sources faisant intervenir ces composantes. Or, nous avons vu plus

haut que ces charges neutralisaient exactement celles introduites par la variation d'amplitude des courants $\overline{i}$ et $\overline{j}$, le long de la surface, ce qui était indispensable pour que le champ diffracté vérifie les équations de Maxwell. On voit ainsi clairement pourquoi les hypothèses de départ de proportionnalité des sources en un point de la surface au champ incident en ce point, conduisent à des formules où les composantes normales des champs incidents figurent explicitement, mais disparaissent au cours du calcul d'un cas pratique de diffraction.

Nous remarquerons encore que le fait de la proportionnalité à dS de l'amplitude des champs diffractés par un petit orifice est une conséquence évidente de la même hypothèse.

Enfin, nous constatons en regardant le calcul qui conduit aux formules (10) que les termes provenant des intégrales curvilignes sont du même ordre de grandeur que les autres.

3° Petit trou dans un écran plan réfléchissant. — Bien que ce cas ne relève pas directement des formules de Kottler, il est assez naturel de le traiter de la façon suivante :

Le petit trou ne laisse passer que très peu d'énergie et ne modifie sensiblement pas le champ incident. Celui-ci va donc se réfléchir presque comme si le trou n'existait pas. Le champ diffracté sera donc la somme des deux champs diffractés séparément par le champ incident et le champ réfléchi sur l'écran non percé.

Le résultat est alors très simple en utilisant les doublets contenus dans le trou. Comme les composantes normales des champs incidents n'interviennent pas, nous pouvons supposer ceux-ci dans le plan du trou et disposés comme sur la figure ci-contre. Le trou contient alors deux doublets électriques et magnétiques dont nous avons indiqué la disposition.

Le champ réfléchi se propage en sens inverse du champ incident, son champ magnétique est le même que celui du champ incident, et son champ électrique directement opposé.

Pour trouver les doublets correspondants, nous devrons donc retourner la normale $\overline{n}$ et la règle indiquée plus haut montre que le doublet magnétique correspondant au champ réfléchi, a même grandeur et direction que celui du champ incident, alors que le doublet électrique est égal et opposé à celui du champ incident.

D'après Kottler, un petit trou dans un écran plan réfléchissant rayonne donc comme s'il contenait un doublet magnétique se déduisant de la projection du vecteur électrique du champ incident en l'absence d'écran par une projection sur le plan de l'écran, une rotation de $-\frac{\pi}{2}$ autour de la normale dirigée de la lumière incidente vers la lumière diffractée et une multiplication par $\frac{dS}{2\pi k}$.

Nous remarquerons que ce champ satisfait aux conditions limites sur l'écran, c'est-à-dire que la composante tangentielle du champ électrique diffracté est nulle sur l'écran.

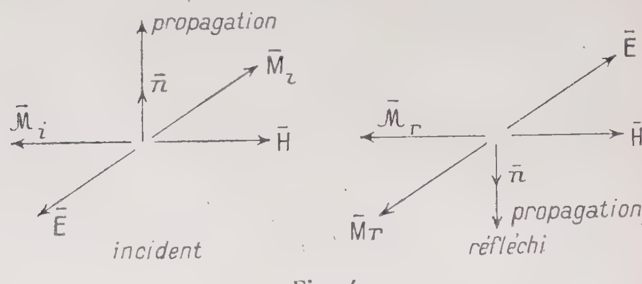


Fig. 4.

Nous verrons, par contre, que des calculs plus rigoureux faits par Lord Rayleigh et Bethe, dans le cas d'un petit trou circulaire, conduisent à un champ diffracté où interviennent effectivement les composantes normales des champs incidents et dont l'amplitude est proportionnelle à $(dS)^{3/2}$ au lieu de dS comme l'indique Kottler.

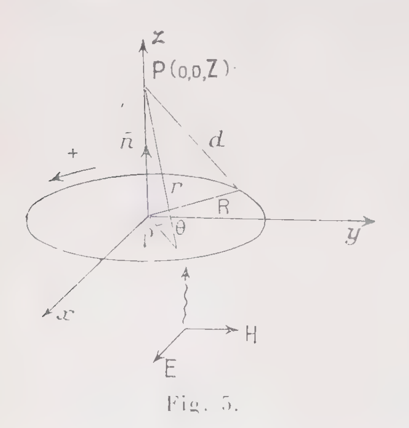


Fig. 5.

4° Diffraction par un trou circulaire. — Nous allons chercher le champ diffracté en un point de son axe par un trou circulaire percé dans un plan noir qui reçoit normalement une onde plane.

Ce cas est un de ceux où les formules (5*a*) (5*b*) sont intégrables exactement.

Nous prendrons l'écran dans le plan xOy. L'orifice sera l'intérieur du cercle $x^2 + y^2 = R^2$, $z = o$. Le champ incident du côté $z < o$ a pour expression :

$$E^x = Ee^{ik(ct-z)}$$
$$H^y = Ee^{ik(ct-z)}.$$

Et nous cherchons le champ en un point P (o, o, Z) de la région $z > o$.

Nous prendrons enfin des coordonnées polaires $\rho\theta$ dans le plan xOy.

Un point courant du cercle aura donc pour coordonnées x, y, z avec $z = 0$ ou ρ, θ.

Posons pour abréger :

$$A = \oint \overline{\text{grad}}\, \varphi (\overline{H} \cdot \overline{ds}).$$

On trouve aussitôt, d étant la distance de P à un point de la circonférence :

$$A_x = \oint \left(-ik \frac{e^{-ikd}}{d^2} - \frac{e^{-ikd}}{d^3}\right) x H e^{ikct} ds \cos\theta$$

$$= \pi H e^{ikct} R^2 \left(-ik \frac{e^{-ikd}}{d^2} - \frac{e^{-ikd}}{d^3}\right)$$

$$A_y = A_z = 0.$$

L'intégrale $\oint \varphi(\overline{E} \wedge \overline{ds})$ est nulle.

Calculons enfin l'intégrale :

$$\overline{B} = \int\int_s \left(\varphi \frac{\partial \overline{E}}{\partial n} - \overline{E} \frac{\partial \varphi}{\partial n}\right) d\sigma.$$

On a évidemment $B_y = B_z = 0$:

$$B_x = -E e^{ikct} \int\int_s \left[ik \frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{Z}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right)\right] d\sigma$$

puisque :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{Z - z}{r} = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{Z}{r}.$$

Nous passons alors en coordonnées polaires $\rho\theta$ et nous avons $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$, $d\sigma = \rho d\rho d\theta$ et nous faisons le changement de variable $\sqrt{\rho^2 + z^2} = r$ qui donne $\rho d\rho = r dr$.

On trouve ainsi :

$$Bx = -2\pi E e^{ikct}\left(2e^{-ikZ} - e^{-ikd} - \frac{Z}{d} e^{-ikd}\right).$$

On trouve finalement :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_1^x = E e^{ikct} \left[- e^{-ikZ} + e^{-ikd}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{Z}{d} - \frac{R^2}{4d^2} + \frac{iR^2}{4kd^3}\right)\right] \\ H_1^y = E_1^x \\ E_1^y = E_1^z = H_1^x = H_1^z = 0. \end{array} \right.$$

Le calcul précédent ne néglige aucun terme et est par conséquent valable à toutes distances de l'origine et quel que soit le diametre du cercle.

Le fait que le rayonnement diffracté ne converge pas vers le rayon-

nement incident quand R tend vers l'infini, traduit simplement que les intégrales cessent d'être définies dans ce cas. Pour qu'elles soient définies il faudrait que le champ incident qui y figure décroisse à l'infini au moins comme $\frac{1}{r}$.

Au fond ceci provient simplement de l'inexistence physique d'une onde plane infinie. Celle-ci transporterait en effet une énergie infinie. L'assimilation d'une portion d'onde à une onde plane, qui peut être légitime dans un domaine fini, conduit en général à de telles singularités quand on veut l'étendre à des domaines infinis.

Il est plus intéressant de voir ce qui se passe dans le voisinage du plan du trou. Le champ diffracté est une fonction continue de Z au voisinage de Z = o et quand Z tend vers o le champ diffracté tend vers :

$$E_1^x(Z = 0) = H_1^y(Z = 0) = E e^{ikct}\left[-1 + e^{-ikr}\left(\frac{1}{4} + \frac{i}{4kR}\right)\right].$$

Nous devrions retrouver les champs incidents et nous voyons qu'il n'en est jamais ainsi.

Cet exemple montre donc que les formules de Kottler n'assurent pas la continuité du champ incident et du champ diffracté commes elles devraient le faire si elles étaient exactes.

5° Critique des formules de Kottler. — La traduction mathématique du principe de Huyghens par les formules de Kottler, fournit un rayonnement diffracté qui satisfait bien aux équations de Maxwell, mais cependant est inacceptable pour les raisons suivantes :

1° Les composantes normales des champs incidents n'interviennent, en fait, pas dans le champ diffracté.

2° Le champ diffracté ne se raccorde pas avec le champ incident dans le plan de l'ouverture.

3° Appliquées à des petits orifices, les formules de Kottler conduisent à un champ diffracté dont l'ordre de grandeur n'est pas correct.

4° Elles ne tiennent pas compte des conditions imposées par l'écran. On peut dire qu'elles s'appliquent à un écran noir mais, si une telle conception peut être utile en optique, elle est inacceptable en radioélectricité.

L'erreur fondamentale de Kottler est de supposer que les sources ρ, δ, $\bar{i}$, $\bar{j}$ situées en chaque point de l'orifice sont proportionnelles aux champs incidents en ce point.

Considérons, en effet, une surface portant des charges et des courants ρ, δ, $\bar{i}$, $\bar{j}$. Le champ en un point, même très voisin de la surface, est une fonction de sources sur toute la surface et non pas seulement des sources situées au voisinage. En un point voisin de la surface les sources proches et les sources éloignées produisent des

champs du même ordre de grandeur. La méthode correcte consiste donc à répartir sur la surface des sources, à calculer par une intégrale le champ de ces sources en un point voisin de la surface et à écrire pour déterminer les sources que ce champ est en continuité avec le champ incident. Cette méthode conduit malheureusement à des calculs bien plus compliqués.

On peut expliquer autrement l'erreur de Kottler. Imaginons une surface portant pour simplifier des charges électriques de densité ρ. Dans l'établissement des formules de Kottler, nous avons écrit que la composante normale du champ électrique était nulle d'un côté de la surface et valait $4\pi\rho$ de l'autre.

Or, il est bien exact que la discontinuité de la composante normale du champ électrique est $4\pi\rho$ en traversant la surface chargée, mais on ne trouvera les valeurs o d'un côté et $4\pi\rho$ de l'autre que si la surface est fermée.

Les formules de Kottler sont donc rigoureusement exactes dans le cas des surfaces fermées. Dans ce cas les intégrales de contour s'annulent et les formules (5*a*) (5*b*) montrent que les formules de Kottler se réduisent à celles de Kirchhoff. Nous savions bien que les formules de Kirchhoff sont valables quand on les étend à une surface fermée, mais ce résultat a bien peu d'intérêt en physique.

Certains auteurs ont pensé arranger les choses en écrivant que le champ produit par les sources réparties sur une surface plane a même valeur des deux côtés de la surface, mais en gardant la proportionnalité locale entre les sources et le champ incident.

Ceci ne fait que modifier les résultats de Kottler par un facteur 2 ce qui n'améliore pas beaucoup les formules.

On conçoit cependant que cette loi de proportionnalité locale soit à peu près vérifiée si l'ouverture est très grande, dans ce cas la diffraction éloignée est faible et la nature de l'écran influe peu. Les formules de Kottler se présentent donc comme des formules asymptotiques valables pour de grandes ouvertures, en fait, elles se vérifient assez bien par l'expérience pour des ouvertures aussi petites que quelques longueurs d'onde.

Dans ce cas, on a suggéré d'améliorer le résultat du calcul en procédant de la façon suivante :

Un premier calcul, fait en partant du champ incident, donne une certaine distribution de champ dans l'ouverture, on prend alors cette distribution comme base d'un second calcul qui va donner une nouvelle distribution dans l'ouverture et l'on continue ainsi.

Ce procédé ne paraît pas excellent, d'une part, rien n'assure la convergence du résultat et, d'autre part, ou bien l'écran est vraiment noir et l'on ne voit pas pourquoi le champ dans l'ouverture serait différent du champ incident, ou bien l'écran impose certaines condi

tions à sa surface et rien ne permet d'en tenir compte dans les formules de Kottler.

On a également proposé de prendre comme point de départ le champ réel mesuré dans l'ouverture, mais là encore le champ diffracté ne se raccorde pas avec ce champ et les conditions aux limites sur l'écran ne sont pas remplies.

II. — EXPRESSION CORRECTE DU PRINCIPE DE HUYGHENS

Nous venons de montrer que les formules de Kottler ne pouvaient pas être considérées comme une traduction correcte du principe de Huyghens dans le cas de la diffraction par une ouverture.

Quelques auteurs modernes ont d'ailleurs donné de meilleures solutions. Lévine et Schwinger (8) semblent avoir traité définitivement le problème dans le cas d'une onde acoustique. Les champs sont calculés à partir de sources réparties sur l'ouverture et celles-ci sont déterminées par une équation intégrale dont ils réussissent à tirer des résultats numériques.

Copson (5) deux ans auparavant avait proposé une méthode analogue pour le cas des ondes électromagnétiques. Malheureusement, comme l'a également remarqué Bauwkamp (3), il n'a pas tenu compte des charges à répartir sur le contour de l'ouverture pour assurer la conservation. Celles-ci se trouvent être nulles dans le cas d'un très petit trou circulaire et d'un demi-plan, mais rien ne dit que ce fait est général.

L'étude que nous proposons complète donc le travail de Copson, nous utilisons d'ailleurs un raisonnement quelque peu différent et beaucoup plus physique.

Notre méthode permet en plus de tenir compte de l'épaisseur finie de l'écran tant qu'elle reste faible.

a) 1° Rayonnement d'un ensemble de sources. — Supposons l'existence de charges électriques et magnétiques et de courants électriques et magnétiques de densités respectives ρ, δ, i, j. Les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \overline{E}}{\partial t} &= \mathrm{rot}\,\overline{H} - \frac{4\pi}{c}\overline{i} \\ -\frac{1}{c}\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} &= \mathrm{rot}\,\overline{E} + \frac{4\pi}{c}\overline{j} \\ \mathrm{div}\,\overline{E} &= 4\pi\rho \\ \mathrm{div}\,\overline{H} &= 4\pi\delta \end{aligned}\right.$$

Rappelons que nous supposons $\varepsilon = \mu = 1$ et que nous exprimons les grandeurs électriques en unités électrostatiques et les grandeurs magnétiques en unités électromagnétiques.

On en déduit aussitôt les équations de conservation :

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \overline{i} = 0 \\ &\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \operatorname{div} \overline{j} = 0 \end{aligned} \right.$$

Nous allons chercher des potentiels vecteurs A et scalaires V et des antipotentiels vecteur A′ et scalaire V′ tels que :

$$(3) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\overline{\mathrm{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \overline{\mathrm{A}}}{\partial t} - \overline{\operatorname{grad}}\, \mathrm{V} - \operatorname{rot} \overline{\mathrm{A}'} \\ &\overline{\mathrm{H}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \overline{\mathrm{A}'}}{\partial t} - \overline{\operatorname{grad}}\, \mathrm{V}' + \operatorname{rot} \overline{\mathrm{A}} \end{aligned} \right.$$

En reportant ces valeurs dans (1) on trouve que ces potentiels doivent satisfaire aux conditions :

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \overline{\mathrm{A}}}{\partial t^2} - \Delta \overline{\mathrm{A}} - \frac{4\pi}{c}\, \overline{i} = -\overline{\operatorname{grad}}\left(\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t}\right) \\ &\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \overline{\mathrm{A}'}}{\partial t^2} - \Delta \overline{\mathrm{A}'} - \frac{4\pi}{c}\, \overline{j} = -\overline{\operatorname{grad}}\left(\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}'} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}'}{\partial t}\right) \\ &\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial t^2} - \Delta \mathrm{V} - 4\pi\rho = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t}\right) \\ &\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathrm{V}'}{\partial t^2} - \Delta \mathrm{V}' - 4\pi\sigma = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}'} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}'}{\partial t}\right) \end{aligned} \right.$$

Nous obtenons donc une solution générale des équations de Maxwell en résolvant (4) et en reportant les valeurs trouvées dans (3).

Mais ces potentiels ne sont que des artifices de calcul et sont indéterminés. En effet, si A A′ V V′ est une solution de (4) et si F et F′ sont deux fonctions quelconques on vérifie tout de suite que :

$$\overline{\mathrm{A}_1} = \overline{\mathrm{A}} + \overline{\operatorname{grad}}\, \mathrm{F} \qquad \mathrm{V}_1 = \mathrm{V} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t}$$

$$\overline{\mathrm{A}'_1} = \overline{\mathrm{A}'} + \overline{\operatorname{grad}}\, \mathrm{F}' \qquad \mathrm{V}'_1 = \mathrm{V}' - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{F}'}{\partial t}$$

est encore une solution.

Cette indétermination permet d'imposer une relation entre les potentiels et, depuis Lorentz, on choisit les relations :

$$(5) \qquad \left\{ \begin{aligned} &\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial t} = 0 \\ &\operatorname{div} \overline{\mathrm{A}'} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathrm{V}'}{\partial t} = 0 \end{aligned} \right.$$

qui présentent l'avantage d'annuler les seconds membres de (4).

Ces relations ne déterminent d'ailleurs pas encore les potentiels mais assujettissent F et F′ à vérifier l'équation des ondes $\Delta F - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = 0$.

Dans toute la suite, nous supposerons que toutes les grandeurs considérées dépendent sinusoïdalement du temps par un facteur e^{ikct} (il n'y a pas de confusion possible entre $i = \sqrt{-1}$ et $\bar{i}$ = densité de courant électrique).

Nos relations s'écrivent alors :

$$(6) \quad \begin{cases} ik\overline{E} = \text{rot}\,\overline{H} - \frac{4\pi}{c}\,\bar{i} \\ -ik\overline{H} = \text{rot}\,\overline{E} + \frac{4\pi}{c}\,\bar{j} \\ \text{div}\,\overline{E} = 4\pi\rho \\ \text{div}\,\overline{H} = 4\pi\delta \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{cases} ikc\rho + \text{div}\,\bar{i} = 0 \\ ikc\delta + \text{div}\,\bar{j} = 0 \end{cases}$$

Les potentiels sont solution de :

$$(8) \quad \begin{cases} \Delta\overline{A} + k^2\overline{A} + \frac{4\pi}{c}\,\bar{i} = 0 \\ \Delta\overline{A'} + k^2\overline{A'} + \frac{4\pi}{c}\,\bar{j} = 0 \\ \Delta V + k^2 V + 4\pi\rho = 0 \\ \Delta V' + k^2 V' + 4\pi\delta = 0 \end{cases}$$

et sont reliés par les relations :

$$(9) \quad \begin{cases} ikV + \text{div}\,\overline{A} = 0 \\ ikV' + \text{div}\,\overline{A'} = 0 \end{cases}$$

$\overline{E}$ et $\overline{H}$ sont donnés par :

$$(10) \quad \begin{cases} \overline{E} = -ik\overline{A} - \overline{\text{grad}}\,V - \text{rot}\,\overline{A'} \\ \overline{H} = -ik\overline{A'} - \overline{\text{grad}}\,V' + \text{rot}\,\overline{A} \end{cases}$$

Il vient aussitôt à l'idée de remplacer dans ces relations V et V′ par leur expression tirée de (9), il vient ainsi :

$$(11) \quad \begin{cases} \overline{E} = -ik\overline{A} + \frac{1}{ik}\,\overline{\text{grad}}\,\text{div}\,\overline{A} - \text{rot}\,\overline{A'} \\ \overline{H} = -ik\overline{A'} + \frac{1}{ik}\,\overline{\text{grad}}\,\text{div}\,\overline{A'} + \text{rot}\,\overline{A} \end{cases}$$

Il est donc possible d'exprimer les champs en fonction seulement des potentiels vecteurs.

Comme les potentiels vecteurs ne sont fonction que des courants, on peut donc finalement exprimer le champ d'un système de charges et de courants uniquement en fonction des courants.

Notons que le contraire n'est pas possible, car pour tirer de (4) A en fonction de V il faudra faire une intégration qui va introduire des éléments arbitraires.

Ce résultat est très important, aussi allons-nous nous étendre quelque peu.

Les équations (8) définissant A et V peuvent s'écrire :

$$\Delta \operatorname{div} \overline{A} + k^2 \operatorname{div} \overline{A} + \frac{4\pi}{c} \operatorname{div} \overline{i} = 0$$

$$\Delta ikV + k^2 ikV + 4\pi ik\rho = 0$$

En ajoutant et en tenant compte de la relation de Lorentz $ikV + \operatorname{div} \overline{A} = 0$ on trouve $\operatorname{div} \overline{i} + ikc\rho = 0$ qui est l'équation de conservation.

Réciproquement si nous portons dans l'équation :

$$\Delta V + k^2 V + 4\pi\rho = 0$$

les valeurs de V et de ρ tirées de l'équation de conservation et de la relation de Lorentz, nous trouvons l'équation :

$$\operatorname{div} \left(\Delta \overline{A} + k^2 \overline{A} + \frac{4\pi}{c} \overline{i} \right) = 0$$

qui est bien vérifiée.

Les formules (11) tiennent donc compte de l'équation de conservation, elles font intervenir implicitement toutes les charges variables nécessaires à la conservation et l'on est sûr de n'en oublier aucune (on ne pourrait oublier que des charges constantes qui ne rayonneraient pas).

Au contraire, en employant les formules (10), il faut chercher séparément les charges et les courants et l'on risque d'oublier quelques charges.

Si, par exemple, nous avions procédé ainsi dans le calcul des formules de Kottler, c'est-à-dire, si après avoir calculé les charges et les courants répartis sur l'ouverture, nous avions calculé les potentiels scalaires à partir des charges réparties sur l'ouverture et les potentiels vecteurs à partir des courants et si nous avions utilisé la relation (10), pour le calcul des champs nous aurions trouvé les relations 4, § I, privées de l'intégrale de contour et le champ obtenu n'aurait pas vérifié les équations de Maxwell. Il aurait fallu remarquer ensuite

que l'on avait oublié les charges réparties sur le contour et qui sont indispensables pour assurer la conservation, c'est ce qu'a fait Kottler, corrigeant ainsi le travail de ses prédécesseurs.

C'est pour la même raison qu'il ne figure pas d'intégrale curviligne dans les formules du remarquable mémoire de Copson.

L'explication physique de tout ceci est bien évidente. Si l'on a un système de courants quelconques, il n'existe qu'une seule façon de placer des charges pour assurer la conservation, ces charges servent en quelque sorte de réservoir aux courants. Il doit donc être possible de calculer toutes les caractéristiques d'un ensemble de courants en fonction des courants seuls, les charges étant implicitement contenues dans les formules.

L'inverse n'est pas possible. Si l'on a un ensemble de charges variables il y a une infinité de façon de les relier par des courants pour assurer la conservation.

Notons pour terminer que tous ces résultats sont évidemment valables pour une variation quelconque en fonction du temps, les formules étant seulement un peu plus compliquées.

Calcul des potentiels. — Nous ne ferons que rappeler que les potentiels sont donnés par la relation dite du potentiel retardé :

$$\overline{A} = \frac{1}{c}\int \overline{i}\,\varphi\, d\omega \qquad \overline{A'} = \frac{1}{c}\int \overline{j}\,\varphi\, d\omega$$

$$V = \int \rho\varphi\, d\omega \qquad V' = \int \delta\varphi\, d\omega$$

L'intégrale étant simple, double ou triple, selon que les courants sont répartis sur une courbe, une surface ou dans un volume.

2° Digression sur les courants magnétiques. — L'emploi de courants magnétiques peut paraître étrange. Il est bien certain que ceux-ci n'ont pas d'existence physique aussi réelle que les courants électriques, mais ils peuvent être d'un emploi très commode dans les calculs.

Des formules précédentes, on tire aussitôt que le champ électrique d'un courant magnétique a même grandeur et direction que le champ magnétique d'un courant électrique mais un sens opposé, c'est-à-dire qu'il est dirigé vers la droite du bonhomme d'Ampère.

C'est pour obtenir ce résultat que nous avons choisi devant δ et $\overline{j}$ les signes qui figurent dans les équations de Maxwell (1) contrairement à de nombreux auteurs qui ont choisi les signes opposés, ceci ne change d'ailleurs rien aux formules finales de la diffraction.

Nous pouvons exprimer les lois élémentaires de l'induction à l'aide des courants magnétiques.

Considérons un long barreau aimanté et un fil électrique perpendiculaire à l'aimant au voisinage de son pôle N. Imprimons à l'aimant une vitesse perpendiculaire à lui-même et au fil, et dirigée d'avant en arrière de la figure. Nous trouvons dans le fil une force électromotrice e.

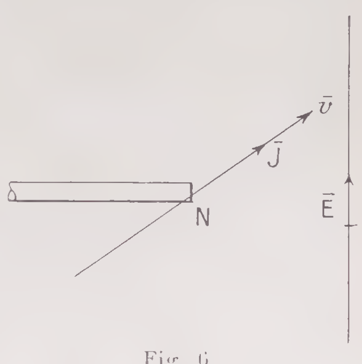


Fig. 6.

Or, le champ électrique du courant magnétique produit par le déplacement du pôle N de l'aimant engendre exactement cette f. e. m. dans le fil.

D'une façon analogue on représente souvent un doublet magnétique par un petit courant électrique circulaire, situé dans un plan perpendiculaire. Il n'y a pas de raison de ne pas employer la même représentation pour un doublet électrique à l'aide d'un courant magnétique circulaire.

Nous aurons ainsi le moyen de représenter des doublets perpendiculaires à une surface à l'aide de courants circulant sur la surface.

3° Singularités des intégrales donnant les champs et les potentiels au voisinage des sources. — Prenons par exemple comme sources des charges et des courants magnétiques de densité δ et $\overline{j}$.

Les potentiels sont :

$$\overline{A'} = \frac{1}{c}\int \overline{j}\varphi d\omega \qquad V' = \int \delta\varphi d\omega.$$

Et les champs engendrés sont :

$$\overline{E} = -\operatorname{rot}\overline{A'} = -\frac{1}{c}\operatorname{rot}\int \overline{j}\varphi d\omega$$

$$\overline{H} = -ik\overline{A'} - \overline{\operatorname{grad}}\,V' = -\frac{ik}{c}\int \overline{j}\varphi d\omega - \frac{1}{c}\overline{\operatorname{grad}}\int \delta\varphi d\omega.$$

Il est évidemment tentant pour les calculs de permuter les signes de $\int$ et rot ou grad et d'écrire :

$$\overline{E} = -\frac{1}{c}\int \operatorname{rot}\overline{j}\varphi d\omega$$

$$\overline{H} = -\frac{ik}{c}\int \overline{j}\varphi d\omega - \frac{1}{c}\int \overline{\operatorname{grad}}\,\delta\varphi d\omega.$$

Ceci est parfaitement légitime en dehors des sources mais près des

sources les intégrales deviennent singulières et nous n'avons plus le droit de faire ces permutations.

Des théorèmes classiques d'analyse nous indiquent aussitôt les singularités qui arrivent quand on se rapproche infiniment des sources. Dans ce cas nous pouvons négliger le retard et remplacer φ par $\frac{1}{r}$ et supposer δ et $\overline{j}$ constants.

On trouve ainsi :

Charges linéaires :

$$V = \int \frac{\delta}{r}\, ds \to \infty \qquad \overline{A} = \int \frac{\overline{j}}{r}\, ds \to \infty$$

$$\overline{H} \to \infty \qquad \overline{E} \to \infty$$

Charges superficielles :

$$V = \int\int \frac{\delta}{r}\, d\sigma \quad \text{défini.} \qquad \overline{A} = \int\int \frac{\overline{j}}{r}\, d\sigma \quad \text{défini.}$$

$$\int\int \delta\, \overline{\text{grad}}\, \frac{1}{r}\, d\sigma \to \infty \qquad \int\int \overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\, \frac{1}{r}\, d\sigma \to \infty$$

$$\overline{H} = \overline{\text{grad}} \int\int \frac{\delta}{r}\, d\sigma \quad \text{défini.} \qquad \overline{E} = \text{rot} \int\int \frac{\overline{j}}{r}\, d\sigma \quad \text{défini.}$$

Charges en volumes :

$$V = \int\int\int \frac{\delta}{r}\, dv \quad \text{défini.} \qquad \overline{A} = \int\int\int \frac{\overline{j}}{r}\, dv \quad \text{défini.}$$

$$\overline{H} = \int\int\int \delta\, \overline{\text{grad}}\, \frac{1}{r}\, dv \quad \text{défini.} \qquad \overline{E} = \int\int\int \overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\, \frac{1}{r}\, dv \quad \text{défini.}$$

$$\overline{H} = \overline{\text{grad}} \int\int\int \frac{\delta}{r}\, dv \quad \text{défini.} \qquad \overline{E} = \text{rot} \int\int\int \frac{\overline{j}}{r}\, dv \quad \text{défini.}$$

4° Diffraction par une ouverture dans un écran plan réfléchissant. Mise en équation. — Soit un plan parfaitement conducteur que nous prendrons comme plan xOy. Nous y découpons une ouverture quelconque dont la surface sera S et le contour C, soit Σ le reste du plan.

Supposons qu'un champ électromagnétique arrive sur l'écran du côté des $z < 0$ et soit $\overline{E_0}\, \overline{H_0}$ la valeur du champ incident dans $z < 0$ *quand l'écran n'a pas d'ouverture*, dans $z > 0$ le champ incident est évidemment 0.

Quand on perce l'ouverture, le champ incident est modifié et un champ diffracté prend naissance dans la région $z > 0$.

Posons :

$$(12) \quad \begin{cases} \overline{E} = \overline{E_0} + \overline{E_1} & \overline{H} = \overline{H_0} + \overline{H_1} & \text{pour } z < 0 \\ \overline{E} = \overline{E_2} & \overline{H} = \overline{H_2} & \text{pour } z > 0 \end{cases}$$

Les champs (1) et (2) doivent satisfaire aux équations de Maxwell et aux conditions aux limites.

Celles-ci sont :

Continuité des champs dans l'ouverture :

(13) $$E_{1t} = E_{2t} \quad \text{sur S} \qquad \text{pour } z = 0$$

(14) $$H_{0t} + H_{1t} = H_{2t} \quad \text{sur S} \qquad \text{pour } z = 0$$

On a en effet toujours $E_0 = 0$ pour $z = 0$.

D'autre part, il est inutile d'écrire les relations de continuité pour les composantes normales qui découlent aussitôt de celle-ci. En outre, nous devons écrire que la composante tangentielle du champ électrique est nulle sur la partie métallique de l'écran :

(15) $$E_{1t} = E_{2t} = 0 \quad \text{sur } \Sigma \qquad \text{pour } z = 0$$

Ces relations nous indiquent une certaine symétrie entre les champs (1) et (2), en effet, les composantes tangentielles de $\overline{E_1}$ et $\overline{E_2}$ sont égales de part et d'autre de chaque point de l'écran.

Or, nous savons que l'on peut calculer un champ dans un volume en connaissant ses composantes tangentielles sur une surface limitant ce volume.

Si V est une des composantes du champ sa valeur en un point P du volume limité par la surface S′ est en fonction des valeurs prises par V en tout point P′ de S′ :

$$V(P) = \frac{1}{4\pi} \iint_{S'} V(P') \frac{\partial G(P, P')}{\partial n} \, d\sigma(P')$$

où $\overline{n}$ est la normale extérieure à S′ et G la fonction de Green associée à la surface S′. Ici nous prenons comme surface S′ le plan entier $S + \Sigma$. Du fait que S′ est un plan entier il est évident que la fonction de Green va être la même pour les deux demi-espaces qui séparent le plan.

C'est-à-dire :

$$G(P', P(x, y, z)) = G(P', P(x, y, -z)).$$

On a de plus :

$$\frac{\partial}{\partial n} G(P', P(x, y, z)) = \frac{\partial}{\partial n} G(P', P(x, y, -z)).$$

En effet :

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial r} \cos(n, \overline{r}).$$

Et quand on passe du demi-espace $z > 0$ au demi-espace $z < 0$, les deux vecteurs $\overline{n}$ et $\overline{r}$ changent de signe, donc $\cos(n, r)$ ne change pas.

On a donc :

$$E_{1x}(x, y, -z) = E_{2x}(x, y, z)$$
$$E_{1y}(x, y, -z) = E_{2y}(x, y, z).$$

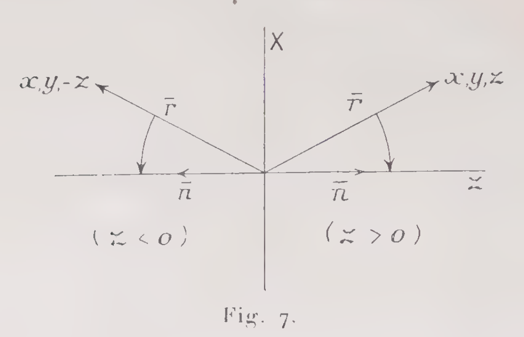


Fig. 7.

La relation $\operatorname{div} E = 0$ nous donne alors :

$$\frac{\partial}{\partial z} E_{1z}(x, y, -z) = -\frac{\partial}{\partial z} E_{2z}(x, y, z)$$
$$E_{1z}(x, y, -z) = -E_{2z}(x, y, z) + F(x, y).$$

Or, quand z tend vers l'infini E_1 et E_2 tendent vers o. La fonction $f(xy)$ est donc identiquement nulle.

Des relations entre $\overline{E_1}$ et $\overline{E_2}$, nous déduisons des relations analogues entre $\overline{H_1}$ et $\overline{H_2}$ en utilisant $\overline{H} = \frac{i}{k} \operatorname{rot} \overline{E}$.

On trouve ainsi en rassemblant tous les résultats :

$$(16) \quad \begin{cases} a) \; E_{1x}(x, y, -z) = E_{2x}(x, y, z) \\ b) \; E_{1y}(x, y, -z) = E_{2y}(x, y, z) \\ c) \; E_{1z}(x, y, -z) = -E_{2z}(x, y, z) \\ d) \; H_{1x}(x, y, -z) = -H_{2x}(x, y, z) \\ e) \; H_{1y}(x, y, -z) = -H_{2y}(x, y, z) \\ f) \; H_{1z}(x, y, -z) = H_{2z}(x, y, z) \end{cases}$$

Les champs (1) et (2) ne sont pas le prolongement analytique l'un de l'autre. Cela était prévisible, en effet nous aurions eu alors un champ défini dans tout l'espace, s'annulant à l'infini et ne présentant nulle part de singularité. Il aurait donc été identiquement nul. Les champs (1) et (2) ne sont même pas toujours produits par les mêmes sources. Si, en effet, nous cherchions les symétries entre des

champs (1)′ et (2)′ créés dans les régions $z < 0$ et $z > 0$, par des courants magnétiques, réparties sur le plan $z = 0$, nous trouverions des relations déduites de (16) en permutant les signes + et — précédant les quantités du second membre (Ceci se voit sur les relations (20) écrites plus loin).

Au contraire quand nous chercherons le champ de courants électriques circulant sur le plan, nous verrons que les champs produits des deux côtés du plan satisfont aux relations de symétrie (16).

Nous adopterons les relations (16) et ceci va nous permettre de simplifier les conditions aux limites. La condition (13) découle de (16*a*) et (16*b*), nous n'en parlerons donc plus.

La condition (14) s'écrit en tenant compte de (16*d*) et (16*e*) :

$$H_{2t} = \frac{1}{2} H_{0t} \qquad (z = 0) \tag{17}$$

Ce qui signifie que nous connaissons la composante tangentielle du champ diffracté sur l'ouverture.

En conformité avec les idées de Huyghens, nous allons créer les champs (2) à ajouter au champ incident ($E_0 H_0$ dans $z < 0$, 0 dans $z > 0$), à l'aide de sources fictives réparties sur la surface de l'ouverture.

Comme il nous reste encore à vérifier la condition (15) $E_{1t} = E_{2t} = 0$, nous allons choisir des sources qui vérifient individuellement cette condition.

Les seules sources possibles sont alors des doublets électriques perpendiculaires au plan de l'écran, ou des doublets magnétiques dans son plan.

Comme on peut toujours représenter les premiers par des courants magnétiques circulaires dans le plan de l'écran, nous ne prendrons finalement que des courants magnétiques circulant sur S, comme source élémentaire. La condition (15) sera alors vérifiée automatiquement.

En résumé, la marche du calcul est la suivante. Nous disposons dans le plan de l'ouverture des courants magnétiques que nous déterminons pour vérifier la condition (17) :

$$H_{2t} = \frac{1}{2} H_{0t} \qquad (z = 0)$$

Le champ de ces sources dans la région $z > 0$ constitue le champ (2) diffracté. Nous obtenons enfin le champ (1) réfléchi dans la région $z < 0$ à l'aide des relations (16) et le champ total dans cette région par (12) : $\overline{E} = \overline{E}_0 + \overline{E}_1$, $\overline{H} = \overline{H}_0 + \overline{H}_1$. Toutes les conditions aux limites sont ainsi remplies et nous sommes sûrs que tous les champs considérés satisfont aux équations de Maxwell.

5° Calcul du champ des courants magnétiques. — Nous avons donc à calculer le champ en un point quelconque de courants magnétiques de densité $\overline{j}(j_x, j_y, 0)$ répartis sur une surface S du plan $z = 0$. Soit P un point courant de cette surface centre d'un élément $d\sigma$. Nous utiliserons le potentiel vecteur :

$$A' = \frac{1}{c} \int\int j\varphi d\sigma$$

où :

$$\varphi = \frac{e^{-ikr}}{r} \qquad r = MP.$$

Pour être sûrs de n'oublier aucune charge, nous utiliserons les relations (10) :

$$E = -\operatorname{rot} A'$$
$$H = -ikA' + \frac{1}{ik} \operatorname{grad} \operatorname{div} A'.$$

Dans ces formules, les dérivées sont prises par rapport au point M où l'on calcule le champ. Ce point n'intervient que dans φ où il ne figure que dans r.

Donc :

$$\frac{\partial\varphi}{\partial M} = -\frac{\partial\varphi}{\partial P} .$$

Nous pouvons donc dériver par rapport à P, mais en changeant les signes et en dérivant seulement dans l'expression de φ, en considérant $\overline{j}$ comme constant.

Nous désignerons par l'indice φ une telle dérivation :

$$[f(P)\Phi(\varphi(MP))]'_\varphi = f(P) \frac{\partial}{\partial P} \Phi(\varphi(MP)).$$

On obtient alors pour l'expression des champs :

$$\overline{E_2} = \frac{1}{c} \operatorname{rot}_\varphi \int\int_S \overline{j} \varphi d\sigma$$
$$\overline{H_2} = -\frac{ik}{c} \int\int_S j\varphi d\sigma + \frac{1}{ikc} \overline{\operatorname{grad}_\varphi} \operatorname{div}_\varphi \int\int_S \overline{j} \varphi d\sigma.$$

Nous supposerons d'abord M en dehors de S, et nous permuterons les dérivations et les intégrations :

(18)
$$\begin{cases} \overline{E_2} = \frac{1}{c} \int\int_s \operatorname{rot}_\varphi (\overline{j}\varphi) d\sigma \\ \overline{H_2} = -\frac{ik}{c} \int\int_s \overline{j} \varphi d\sigma + \frac{1}{ikc} \int\int_s \overline{\operatorname{grad}_\varphi} \operatorname{div}_\varphi (\overline{j}\varphi) d\sigma. \end{cases}$$

Or :

$$\text{rot}\,(\overline{j}\varphi) = \varphi\,\text{rot}\,\overline{j} - \overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi.$$

$$\text{rot}_\varphi\,(\overline{j}\varphi) = -\overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi$$

donc :

$$\overline{E}_2 = -\frac{1}{c}\int\!\!\int_s \overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi\, d\sigma. \tag{19}$$

Nous allons maintenant calculer la deuxième intégrale de $\overline{H}_2$ qui, rappelons-le, provient du potentiel scalaire et correspond donc à la contribution apportée par les charges magnétiques associées aux courants $\overline{j}$ pour assurer la conservation du magnétisme.

La composante sur Ox de l'élément différentiel est :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi \text{div}_\varphi\,(\overline{j}\varphi).$$

Soit $\overline{n}$ le vecteur normal unité de composantes 0, 0,1 ; donc dirigé de la lumière incidente vers la lumière diffractée.

Posons :

$$\overline{j} = \overline{n} \wedge \overline{X} \qquad \text{ou} \qquad \overline{X} = \overline{j} \wedge \overline{n}.$$

L'expression précédente devient :

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi \text{div}_\varphi\,(\overline{n} \wedge \overline{X}\varphi) &= \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi (\overline{n} \wedge \overline{X}).\overline{\text{grad}}\,\varphi \\
&= (\overline{n} \wedge \overline{X}).\overline{\text{grad}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \overline{n}.\left(\overline{X} \wedge \overline{\text{grad}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) \\
&= \overline{n}.(\overline{X} \wedge \overline{\text{grad}}\,\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,\text{rot}\,\overline{X}) + (\overline{n}.\text{rot}\,\overline{X})\frac{\partial\varphi}{\partial x} \\
&= -\overline{n}.\text{rot}\left(\overline{X}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + (\overline{n}.\text{rot}\,\overline{X})\frac{\partial\varphi}{\partial x}.
\end{aligned}$$

La composante sur Ox de la deuxième intégrale de $\overline{H}$ s'écrit donc :

$$-\frac{1}{ikc}\int\!\!\int_s \overline{n}.\text{rot}\left(\overline{X}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)d\sigma + \frac{1}{ikc}\int\!\!\int_s \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,\overline{n}.\text{rot}\,\overline{X}\,d\sigma.$$

La premiere de ces deux intégrales peut se transformer par la formule de Stokes. Prenons comme sens positif sur le contour le sens inverse des aiguilles d'une montre pour un observateur parallèle à $\overline{n}$.

On a :

$$\int\!\!\int_s \overline{n}.\text{rot}\left(\overline{X}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)d\sigma = \oint_c \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,\overline{X}.\overline{ds}.$$

En revenant à la variable $\overline{j}$ on trouve :

$$\overline{X}.\overline{ds} = -(\overline{n} \wedge \overline{j}).\overline{ds}$$

$$\overline{n}.\text{rot}\,\overline{X} = -\,\text{div}\,\overline{j}.$$

La contribution à la composante sur Ox du champ magnétique créé par les charges s'écrit donc finalement .

$$-\frac{1}{ikc}\int\int_s \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,\text{div}\,\overline{j}\,d\sigma + \frac{1}{ikc}\oint_c \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,(\overline{n}\wedge\overline{j}).\overline{ds}.$$

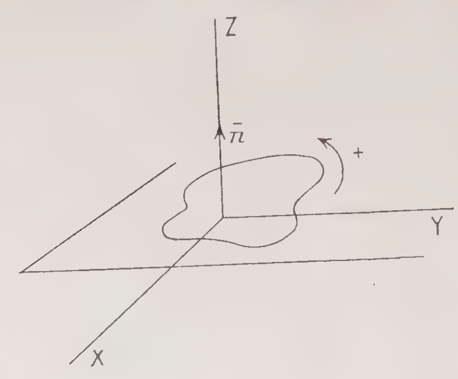


Fig. 8.

Le calcul pour les autres composantes donne des résultats identiques et l'expression complète des champs est donc :

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{E}_2 &= -\frac{1}{c}\int\int_s \overline{j}\wedge\overline{\text{grad}}\,\varphi\,d\sigma \\ \overline{H}_2 &= -\frac{ik}{c}\int\int_s \overline{j}\,\varphi\,d\sigma - \frac{1}{ikc}\int\int_s \overline{\text{grad}}\,\varphi\,\text{div}\,\overline{j}\,d\sigma \\ &\qquad + \frac{1}{ikc}\oint_c \overline{\text{grad}}\,\varphi\,(\overline{n}\wedge\overline{j}).\overline{ds}. \end{aligned}\right.$$

Il est très intéressant d'analyser l'origine de ces différents termes. L'intégrale de $\overline{E}$ et la première de $\overline{H}$ représentent simplement le champ des courants magnétiques.

La seconde intégrale de $\overline{H}$ représente le champ d'une charge superficielle $\delta = -\frac{\text{div}\,\overline{j}}{ikc}$ donné par l'équation de conservation.

En effet, le potentiel de cette charge serait :

$V' = \int\int_s \delta\varphi\,d\sigma$ et son champ magnétique

$\overline{H} = -\overline{\text{grad}}\,V'$ (dérivée par rapport à M)

$$\overline{H} = -\int\int_s \overline{\text{grad}}\,(\delta\varphi)\,d\sigma = -\int\int_s \delta\,\overline{\text{grad}}\,\varphi\,d\sigma = -\frac{1}{ikc}\int\int_s \text{div}\,\overline{j}\,\overline{\text{grad}}\,\varphi\,d\sigma.$$

Enfin l'intégrale de contour représente le champ des charges magnétiques linéaires réparties sur le contour de l'ouverture pour servir de réservoir aux courants qui s'y arrêtent brusquement.

Considérons, en effet, un élément $\overline{ds}$ du contour d'où partent des lignes de courant de densité $\overline{j}$ et qui porte une charge $\delta' ds$.

On a :

$$j ds \sin \alpha = \frac{\partial \delta'}{\partial t} ds$$

en intégrant de o à t :

$$\delta' ds = \frac{1}{ikc} j ds \sin$$

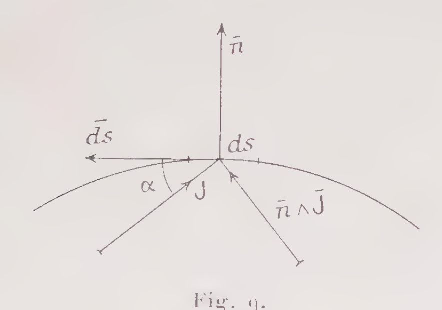


Fig. 9.

ou vectoriellement avec les notations précédentes :

$$\delta' ds = \frac{1}{ikc} n \quad j . \overline{ds}.$$

Le champ magnétique de ces charges est donc comme plus haut :

$$\overline{H} = \frac{1}{ikc} \oint_c \overline{\text{grad}}' \varphi(\overline{n} \wedge \overline{j} . \overline{ds}).$$

La méthode analytique que nous avons employée est peut-être plus longue que le calcul direct que nous venons de faire, mais présente l'avantage considérable d'une plus grande sécurité.

6° Équations intégrales de la diffraction. — Nous devons maintenant déterminer les courants magnétiques $\overline{j}$ pour que le champ magnétique au voisinage de l'ouverture du côté $z > 0$ ait la composante tangentielle connue $\frac{1}{2} H_{0t}$.

Mais quelques précautions sont à prendre pour éviter des singularités analytiques. Nous avons vu d'abord qu'au voisinage des sources,

nous n'avions plus le droit de permuter les dérivations et les intégrations, nous écrirons donc le champ (20) sous la forme :

$$(21)\quad \begin{cases} \overline{E_2} = \frac{1}{c}\,\text{rot}_\varphi \int\int_{s'} \overline{j}\,\varphi\, d\sigma \\ \overline{H_2} = -\frac{ik}{c}\int\int_{s} \overline{j}\,\varphi\, d\sigma - \frac{1}{ikc}\,\overline{\text{grad}}_\varphi \int\int_{s} \varphi\,\text{div}\,\overline{j}\, d\sigma \\ \qquad + \frac{1}{ikc}\,\overline{\text{grad}}_\varphi \oint_c \varphi(\overline{n} \wedge \overline{j}\,.\,\overline{ds}) \end{cases}$$

Le champ ainsi calculé reste fini quand on s'approche indéfiniment d'un point intérieur à S. Mais la charge linéaire répartie sur C rend encore $\overline{H}$ infini près du contour ce qui rendra impossible la vérification de (17). Il nous semble qu'il ne faut voir là qu'une difficulté analytique due à une trop grande simplification du problème faite en assimilant le plan matériel de l'écran à un plan infiniment mince. On obtient des infinités analogues quand on calcule par exemple la self-induction d'une bobine formée d'un fil infiniment mince ou la vitesse d'écoulement d'un fluide parfait près de l'arête d'un dièdre mathématique.

Il n'y a donc pas lieu de s'en inquiéter et nous proposons la solution suivante qui tient compte de l'épaisseur finie ε de l'écran.

Le contour de l'ouverture n'est plus alors une courbe mathématique mais une surface S′ que nous assimilons à un cylindre droit dont la base est le contour C de l'ouverture, dont les génératrices sont perpendiculaires au plan de l'écran et auquel nous donnerons la hauteur ε.

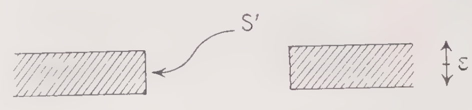


Fig. 10.

La charge contenue précédemment sur un élément ds du contour C sera maintenant uniformément répartie sur l'élément correspondant $d\sigma$ de S′ de sorte que le champ produit est fini partout.

La charge linéaire $(\overline{n} \wedge \overline{j})\,.\,\overline{ds}$ devient donc la charge superficielle :

$$\frac{1}{\varepsilon}\,(\overline{n} \wedge \overline{j})\,.\,\overline{t}\,d\sigma$$

où $d\sigma = \varepsilon ds$ et $\overline{t}$ est la tangente unité positive à C au point centre de $d\sigma$. Le champ de toutes ces charges est donc :

$$\frac{1}{\varepsilon ikc}\,\text{grad}_\varphi \int\int_{s'} \varphi(\overline{n} \wedge \overline{j}\,.\,\overline{t})\,d\sigma$$

expression qui remplace l'intégrale curviligne de (21). Les champs $\overline{E_2}$ et $\overline{H_2}$ ainsi obtenus sont maintenant finis partout et il ne nous reste

plus qu'à écrire qu'en un point M très voisin de S la composante tangentielle de $\overline{H_2}$ est égale à celle de $\overline{H_0}$. Nous obtenons ainsi pour déterminer j, les relations :

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{1}{2}H_{0x(M)} &= -\frac{ik}{c}\int\int_s j_{x(P)}\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} \\ &\quad -\frac{1}{ikc}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi\int\int_s \varphi_{(MP)}\,\mathrm{div}\,\overline{j_{(P)}}d\sigma_{(P)} \\ &\quad +\frac{1}{\varepsilon ikc}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi\int\int_{s'}\varphi_{(MP')}(\overline{n}\wedge\overline{j}.\overline{t})_{(P')}d\sigma_{(P')} \\ \frac{1}{2}H_{0y(M)} &= -\frac{ik}{c}\int\int_s j_{y(P)}\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} \\ &\quad -\frac{1}{ikc}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi\int\int_s \varphi_{(MP)}\,\mathrm{div}\,\overline{j_{(P)}}d\sigma_{(P)} \\ &\quad +\frac{1}{\varepsilon ikc}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi\int\int_{s'}\varphi_{(MP')}(\overline{n}\wedge\overline{j}.\overline{t})_{(P')}d\sigma_{(P')} \end{aligned}\right.$$

Il est évident que de ces équations relatives aux composantes tangentielles des champs magnétiques, on en déduit une relative aux composantes normales des champs électriques. On écrit ainsi, soit directement à partir de (21) soit comme une conséquence algébrique de (22) et des équations de Maxwell, la relation suivante qui est plus simple :

$$(23)\quad \frac{1}{2}E_{0z(M)} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi\int\int_s\varphi_{(MP)}j_{y(P)}d\sigma_{(P)} - \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi\int\int_s\varphi_{(MP)}j_{x(P)}d\sigma_{(P)}.$$

Rappelons que dans (22) et (23) M et P sont deux points de l'ouverture. P′ un point de son contour, l'indice φ indique que l'on considère j_x et j_y comme des constantes au cours des dérivations qui portent sur P ou P′ dans φ.

Il peut être plus clair dans un calcul pratique de remplacer les dérivations $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi$, etc., par les dérivations, portant sur les coordonnées de M mais changées de signe.

Soit : $$-\frac{\partial}{\partial x_M} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi, \text{ etc.}$$

$\overline{n}$ est la normale unité au plan orientée de la lumière incidente vers la lumière diffractée, C est orienté positivement autour de n et $\overline{t}$ est la tangente unité positive à C.

Si l'on sait résoudre les équations précédentes et en tirer une expression de $\overline{j}(j_x, j_y, 0)$, on reporte la valeur trouvée dans les relations (20) pour obtenir le champ diffracté (2). Le champ (1) est alors donné par les relations (16), et le champ dans tout l'espace par les relations (12). Le problème est ainsi complètement résolu et l'on connaît le champ dans tout l'espace. Il est évident, d'après la façon

dont nous avons procédé, que le champ obtenu satisfait à toutes les conditions aux limites et aux équations de Maxwell.

b) **Formules réciproques.** — En raison de la symétrie des équations de Maxwell, il doit être possible de faire le même calcul que celui qui précède en utilisant des sources réparties sur l'écran. C'est ce que nous allons faire.

Soit maintenant $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ le champ incident en l'absence d'écran dans $z < 0$. Le champ incident $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$ considéré plus haut se composait de la somme de celui-ci et du champ réfléchi sur le plan $z = 0$. On a donc entre les deux, les relations :

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} E_{0x}(x, y, z) &= E^0_x(x, y, z) - E^0_x(x, y, -z) \\ E_{0y}(x, y, z) &= E^0_y(x, y, z) - E^0_y(x, y, -z) \\ E_{0z}(x, y, z) &= E^0_z(x, y, z) + E^0_z(x, y, -z) \\ H_{0x}(x, y, z) &= H^0_x(x, y, z) + H^0_x(x, y, -z) \\ H_{0y}(x, y, z) &= H^0_y(x, y, z) + H^0_y(x, y, -z) \\ H_{0z}(x, y, z) &= H^0_z(x, y, z) - H^0_z(x, y, -z) \end{aligned}\right.$$

Après introduction de l'écran les champs deviennent :

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{E} &= \overline{E^0} + \overline{E^1} \qquad \overline{H} = \overline{H^0} + \overline{H^1} \qquad \text{dans } z < 0 \\ \overline{E} &= \overline{E^0} + \overline{E^2} \qquad \overline{H} = \overline{H^0} + \overline{H^2} \qquad \text{dans } z > 0 \end{aligned}\right.$$

Les conditions aux limites sont :
continuité des champs :

$$(26)\quad \begin{aligned} a &\left\{ E^1_t = E^2_t \right. \\ b &\left\{ H^1_t = H^2_t \right. \end{aligned} \qquad \text{pour } z = 0 \text{ sur S ouverture de l'écran ;}$$

conditions sur le métal de l'écran :

$$(27)\quad \begin{aligned} a &\left\{ E^0_t + E^1_t = 0 \right. \\ b &\left\{ E^0_t + E^2_t = 0 \right. \end{aligned} \qquad \text{pour } z = 0 \text{ sur } \Sigma \text{ partie métallique de l'écran.}$$

Comme plus haut, on en tire des relations de symétrie entre les champs (1) et (2) que l'on peut, soit écrire directement, soit déduire de (24) et (16), on trouve ainsi :

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} E^1_x(x, y, -z) &= E^2_x(x, y, z) \\ E^1_y(x, y, -z) &= E^2_y(x, y, z) \\ E^1_z(x, y, -z) &= -E^2_z(x, y, z) \\ H^1_x(x, y, -z) &= -H^1_x(x, y, z) \\ H^1_y(x, y, -z) &= -H^2_y(x, y, z) \\ H^1_z(x, y, -z) &= H^2_z(x, y, z). \end{aligned}\right.$$

Ces relations se déduisent d'ailleurs des relations (31) écrites plus loin. Si les champs $\overline{E^1}\,\overline{H^1}$ et $\overline{E^2}\,\overline{H^2}$ ne sont donc pas le prolongement, analytiques l'un de l'autre, ils sont cependant engendrés par les mêmes sources, qui seront des courants électriques circulant sur la partie métallique de l'écran. Nous n'avions pas trouvé le même résultat avec les courants magnétiques circulant sur l'ouverture, la différence provient sans doute de ce que les courants électriques sur l'écran ont une existence physique, alors que les courants magnétiques sur le plan de l'ouverture sont un artifice de calcul.

En adoptant les relations (28) la condition (26*a*) est satisfaite, la condition (26*b*) exige alors que :

(29) $$H_t^1 = H_t^2 = 0 \text{ pour } z = 0 \text{ sur l'ouverture S}$$

(donc aussi $E_z^1 = E_z^2 = 0$ sur S).

Les deux conditions (27) sont alors vérifiées ensemble si :

(30) $$E_t^1 = E_t^2 = -E_t^0 \qquad \text{pour } z = 0 \text{ sur } \Sigma.$$

Pour résoudre le problème, nous répartirons donc sur la partie métallique de l'écran des courants électriques de densité superficielle $\overline{i}$, la condition (29) sera ainsi satisfaite. Nous déterminerons ces courants pour satisfaire à la relation (30). Les champs $\overline{E^2}\,\overline{H^2}$ et $\overline{E^1}\,\overline{H^1}$ seront les champs de ces courants dans $z > 0$ et $z < 0$ respectivement, et nous calculerons les champs dans tout l'espace par (25).

Le calcul et les conclusions sont exactement parallèles à celles du chapitre précédent aussi ne ferons-nous qu'indiquer les résultats.

Nous partons du potentiel vecteur :

$$\overline{A} = \frac{1}{c}\int\int_\Sigma \overline{i}\,\varphi\, d\sigma.$$

Et à l'aide des relations :

$$\overline{E^2} = -ik\overline{A} + \frac{1}{ik}\,\overline{\text{grad}}\,\text{div}\,\overline{A}$$
$$\overline{H^2} = \text{rot}\,\overline{A}.$$

Nous calculons les champs :

(31) $$\left\{\begin{aligned} \overline{E^2} &= -\frac{ik}{c}\int\int_\Sigma \overline{i}\,\varphi\, d\sigma - \frac{1}{ikc}\int\int_\Sigma \overline{\text{grad}}\,\varphi\,\text{div}\,\overline{i}\,d\sigma \\ &\qquad + \frac{1}{ikc}\oint_c \overline{\text{grad}}\,\varphi(\overline{n}\wedge\overline{i}.\overline{ds}) \\ \overline{H^2} &= \frac{1}{c}\int\int_\Sigma \overline{i}\wedge\overline{\text{grad}}\,\varphi\, d\sigma \end{aligned}\right.$$

(Les dérivées sont prises par rapport au centre de $d\sigma$).

Les diverses intégrales s'interprètent comme plus haut. La seconde intégrale de $\overline{E^2}$ est le champ des charges superficielles électriques $\rho = -\frac{1}{ikc}\operatorname{div}\overline{i}$ nécessaires pour vérifier l'équation de conservation.

La troisième intégrale de E^2 est le champ des charges linéaires réparties sur le contour de l'écran et qui servent de réservoir aux courants électriques qui ne peuvent pas aller plus loin.

Nous déterminerons maintenant $\overline{i}$ pour satisfaire la relation (30).

Comme plus haut, nous rétablissons d'abord l'ordre primitif des dérivations et des intégrations, et nous répartissons la charge linéaire sur la surface S′ déjà définie.

$\overline{i}$ est donc déterminé par les équations :

$$(32)\quad \begin{cases} -E^0_{x(M)} = -\frac{ik}{c}\int\int_\Sigma i_{x(P)}\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} - \frac{1}{ikc}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi \int\int_\Sigma \varphi_{(MP)}\operatorname{div}\overline{i_{(P)}}d\sigma_{(P)} \\ \qquad + \frac{1}{\varepsilon ikc}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi \int\int_{s'} \varphi_{(MP')}(\overline{n}\wedge\overline{i}.\overline{t})_{(P')}d\sigma_{(P')} \\ -E^0_{y(M)} = -\frac{ik}{c}\int\int_\Sigma i_{y(P)}\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} - \frac{1}{ikc}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi \int\int_\Sigma \varphi_{(MP)}\operatorname{div}\overline{i_{(P)}}d\sigma_{(P)} \\ \qquad + \frac{1}{\varepsilon ikc}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi \int\int_{s'} \varphi_{(MP')}(\overline{n}\wedge\overline{i}.\overline{t})_{(P')}d\sigma_{(P')} \end{cases}$$

et leur conséquence :

$$(33)\quad H^0_{z(M)} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_\varphi \int\int_\Sigma \varphi_{(MP)}i_{y(P)}d\sigma_{(P)} - \frac{1}{c}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_\varphi \int\int_\Sigma \varphi_{(MP)}i_{x(P)}d\sigma_{(P)}.$$

Les notations sont les mêmes que celles employées pour les équations réciproques (22) et (23).

Une fois ces équations résolues, on reporte $\overline{i}$ dans les équations (31) ce qui donne $\overline{E^2}$ et $\overline{H^2}$; $\overline{E^1}$ et $\overline{H^1}$. Les champs dans tout l'espace sont donnés par (25). Les deux groupes d'équations réciproques (22) (23) et (32) (33) obtenus se ressemblent énormément, ceci ne fait que traduire le principe du dualité bien connu. Cette ressemblance peut être rendue encore plus frappante si nous remarquons que l'on a aux premiers membres de (22) (23).

$$(34)\qquad \frac{1}{2}H_{0x} = H^0_x;\qquad \frac{1}{2}H_{0y} = H^0_y;\qquad \frac{1}{2}E_{0z} = E^0_z.$$

Ceci résulte de (24) puisque ces valeurs se rapportent au plan $z = 0$.

Nous pensons ainsi achever le travail de Copson (31) qui donne des équations intégrales analogues, mais sans intégrales de contour.

c) Le principe de Babinet. — Ce principe résulte de la symétrie des équations de Maxwell par rapport aux grandeurs électriques et magnétiques. Il a été énoncé par de nombreux auteurs, sous des formes souvent incorrectes et peu claires. Les meilleurs énoncés sem-

blent être ceux de Meixner (9) et de Copson (5) qui sont identiques à celui ci-dessous.

En optique élémentaire, la lumière est considérée comme une quantité scalaire et le principe de Babinet a un énoncé très simple, mais assez incomplet.

On peut remarquer que les équations de Maxwell ne changent pas par la substitution :

$$\overline{H} \rightarrow \overline{E'} \qquad \overline{E} \rightarrow -\overline{H'}.$$

Nous pouvons faire la permutation correspondante sur les conditions aux limites, c'est-à-dire remplacer les « murs électriques » qui imposent la condition $E_t = 0$ par des « murs magnétiques » qui imposent la condition $H_t = 0$.

Si un champ $\overline{E}, \overline{H}$ vérifie les conditions aux limites sur des surfaces qui sont des murs électriques, le champ $\overline{E'} = \overline{H}$, $\overline{H'} = -\overline{E}$ vérifiera aussi les conditions aux limites sur les mêmes surfaces qui sont maintenant des murs magnétiques.

Cet énoncé simple et évident du principe de Babinet n'est malheureusement que peu utilisable en raison de l'inexistence physique des murs magnétiques. Il peut cependant arriver que dans certains problèmes d'ondes guidées des considérations de symétrie permettent de prévoir l'existence d'un mur magnétique fictif et d'appliquer cette forme du principe de Babinet.

Notons que la relation (29) nous indique que l'ouverture d'un écran plan conducteur se comporte comme un mur magnétique pour les champs $\overline{E^1}\,\overline{H^1}$ et $\overline{E^2}\,\overline{H^2}$, mais elle n'est pas un mur magnétique pour les champs totaux (25) existant réellement dans l'espace. L'énoncé précédent n'est donc pas applicable à deux écrans plans complémentaires.

Cependant, dans le cas d'écrans plans, les relations de symetrie (10) et (28) nous permettent de donner un énoncé simple du principe de Babinet.

Soit donc un écran plan $\mathcal{E}$ de surface métallique Σ et d'ouverture S, les champs correspondants n'étant pas primés et l'écran complémentaire $\mathcal{E}'$ d'ouverture Σ et de surface métallique S, les champs correspondants étant primés. Lors du premier calcul de la diffraction nous avons trouvé que le champ $\overline{E_2 H_2}$ diffracté par $\mathcal{E}$ vérifiait les équations de Maxwell et les conditions aux limites qui grâce aux relations (16) s'écrivaient :

$$H_{2t} = \frac{1}{2} H_{0t} = H_t^0 \qquad \text{sur S}$$

$$E_{2t} = 0 \qquad \text{sur } \Sigma$$

Lors du second calcul nous avons trouvé que le champ $\overline{E'^2}\,\overline{H'^2}$ diffracté par $\mathcal{E}'$ vérifiait, outre les équations de Maxwell, des conditions aux limites qui grâce à (28) s'exprimaient :

$$E'^2_t = -E'^0_t \qquad \text{sur } S$$
$$H'^2_t = 0 \qquad \text{sur } \Sigma$$

Si nous prenons donc les écrans $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ complémentaires et les champs incidents tels que $H^0_t = -E'^0_t$, nous trouverons à la fin du calcul :

$$\overline{E'^2} = \overline{H_2}$$

donc :

(35)
$$\overline{H'^2} = -\overline{E_2}.$$

Ce qui exprime le principe de Babinet.

Il est d'ailleurs en général plus intéressant de faire l'hypothèse plus restrictive que :

(36)
$$\overline{E'^0} = -\overline{H^0} \qquad \overline{H'^0} = \overline{E^0}.$$

Les champs totaux dans la région $z > 0$ sont alors liés par les relations :

(37)
$$\begin{cases} \overline{E_2} + \overline{H'_2} = \overline{H'^0} = \overline{E^0} \\ \overline{H_2} - \overline{E'} = -\overline{E'^0} = \overline{H^0} \end{cases}$$

Ces deux relations expriment complètement le principe de Babinet.

A l'aide de (16) et (28) on en déduit aisément les relations liant les champs dans la région $z < 0$. On trouve ainsi :

(38)
$$\overline{E'^1} = \overline{H_1} \qquad \overline{H'^1} = -\overline{E_1}$$

d'où l'on déduit aisément les relations entre les champs totaux.

A titre de vérification des équations intégrales (22) et (32) nous allons démontrer qu'elles conduisent immédiatement au principe de Babinet. Si en effet nous appliquons les équations (22) au calcul du champ diffracté par $\mathcal{E}$ en écrivant au premier membre H^0_x et H^0_y au lieu de $\frac{1}{2} H_x$, et $\frac{1}{2} H_y$) et l'équation (32) à celui du champ diffracté par $\mathcal{E}'$, nous voyons que les deux groupes d'équations deviennent identiques en posant :

$$H^0_x = -E'^0_x \qquad H^0_y = -E'^0_y.$$

On a donc une fois ces équations résolues :

(39)
$$\overline{j} = i'$$

Et le calcul des champs correspondants nous donne alors d'après (20) et (31) :

$$\overline{E_2} = -\overline{H'^2}$$

$$\overline{H_2} = \overline{E'^2}.$$

Nous retrouvons bien le résultat précédent.

d) 1° Le principe de Huyghens. — Le principe de Huyghens est en lui-même assez intuitif, il ne fait au fond que traduire la propagation des ondes de proche en proche par action locale.

Nous l'avons utilisé implicitement pour établir les équations intégrales de la diffraction et le succès du calcul va nous permettre de lui donner un énoncé précis.

Dans le cas où l'on veut calculer le rayonnement à l'intérieur d'une surface fermée le principe de Huyghens est exprimé mathématiquement par la formule vectorielle de Kirchhoff. Chaque petit élément de surface porte un doublet et une sphère pulsante électriques dont le champ à l'intérieur donne le champ électrique et un doublet et une sphère pulsante magnétiques dont le champ à l'intérieur est le champ magnétique.

Pour que le champ à l'intérieur satisfasse aux équations de Maxwell, il faut que la somme des sphères pulsantes sur toute la surface soit nulle, ceci sera donc réalisé si le champ incident satisfait lui-même aux équations de Maxwell. La somme du champ du doublet et de la sphère pulsante a un diagramme en cardioïde ce qui fait que ce champ est nul à l'extérieur de la surface. En d'autres termes, le rayonnement des sources de Huyghens ne revient pas en arrière.

Cet énoncé est absolument correct mais il a l'inconvénient de faire intervenir des sphères pulsantes dont le champ individuel ne satisfait pas aux équations de propagation.

D'autre part, comme il ne s'applique qu'à une surface fermée sur laquelle le champ incident doit être régulier et continu, il n'offre guère qu'un intérêt académique et ne peut pas être utilisé pour un problème de diffraction.

Nous pouvons cependant déduire des calculs précédents un principe de Huyghens valable pour un écran plan $\mathcal{E}$ de surface métallique Σ percé d'un orifice S.

Nous trouvons deux énoncés complémentaires :

— 1° On obtient le champ diffracté en ajoutant au champ $\overline{E_0}$ $\overline{H_0}$, champ incident dans $z < 0$ sur l'écran entièrement conducteur, les deux champs suivants. Dans la région $z > 0$ (où $\overline{E_0}$ et H_0 sont identiquement nuls) le champ de certains courants magnétiques répartis sur l'ouverture S auxquels il faut associer les charges réparties sur S

et sur son contour pour assurer la conservation. Dans la région $z < 0$ le champ des mêmes sources changées de signe.

— 2° On peut aussi ajouter au champ $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$, incident dans $z < 0$ en l'absence d'écran, le champ produit dans les régions $z > 0$ et $z < 0$ par certains courants électriques circulant sur la partie métallique de l'écran auxquels on associe les charges réparties sur cette partie métallique et son contour pour assurer la conservation.

La simplification que nous observons dans le second cas est due comme nous l'avons déjà observé à ce que seuls les courants électriques sur Σ ont une existence réelle.

Nous pouvons passer simplement du champ incident $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ au champ incident $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$. Il suffit pour cela d'ajouter au champ $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ le champ $-\overline{E^0}-\overline{H^0}$ dans la région $z > 0$ et dans la région $z < 0$ le champ déduit de ce dernier par les relations (28) qui aura donc pour composantes $-E^0_x$, $-E^0_y$, E^0_z, H^0_x, H^0_y, $-H^0_z$.

Ces deux derniers champs sont produits par des courants électriques i_0 circulant sur tout le plan de $\mathcal{E}$ et que l'on peut calculer très simplement en remarquant que puisque le champ total $\overline{E_0}$, $\overline{H_0}$ est nul d'un côté de $\mathcal{E}$ les hypothèses des formules de Kottler sont vérifiées et l'on a :

$$\overline{i_0} = \frac{c}{4\pi}\,\overline{n} \wedge \overline{H_0}(x, y, 0) = \frac{c}{2\pi}\,\overline{n} \wedge \overline{H^0}(x, y, 0).$$

Le champ $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$ est donc la somme du champ $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ et de celui des courants $\overline{i_0}$ et naturellement le champ $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ est la somme du champ $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$ et de celui des courants $-\overline{i_0}$.

Cette propriété nous permet donc des énoncés du principe de Huyghens rapportés à volonté aux champs incidents $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ ou $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$.

— 3° On obtient le champ diffracté en ajoutant au champ incident $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$:

a) dans tout l'espace le champ des courants électriques $\overline{i_0}$ circulant sur tout le plan de l'écran ;

b) dans $z > 0$ le champ des courants magnétiques répartis sur l'ouverture et des charges correspondantes ;

c) dans $z < 0$ le champ des sources de sens opposé.

— 4° On obtient le champ diffracté en ajoutant au champ incident $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$ le champ produit par deux distributions de courants électriques (et par les charges correspondantes) :

a) la répartition $-\overline{i_0}$ circulant sur tout le plan ;

b) la répartition $\overline{i}$ donnée par les formules (32).

Les énoncés précédents sont très simples. Nous retiendrons particulièrement la seconde expression du principe de Huyghens, dont la

simplicité vient de ce que toutes les grandeurs qui y figurent ont une existence physique réelle.

La seule difficulté est de déterminer effectivement les sources de Huyghens.

Nous savons que l'on peut remplacer des dipôles électriques on magnétiques dans le plan de l'écran par des dipôles magnétiques ou électriques convenables perpendiculaires à ce plan. Ceci est banal et nous ne tiendrons pas compte de l'indétermination qui en provient.

Si nous imposons aux dipôles d'être dans le plan de l'écran, il n'y a pas d'autres sources de Huyghens possibles que celles que nous indiquons. S'il existait en effet une distribution différente, on pourrait la considérer comme la somme d'une des dispositions précédentes et d'une seconde dont le champ serait nul au moins dans un demi-espace limité par l'écran. Mais en raison de la symétrie des champs des deux côtés du plan le champ de cette seconde répartition de sources serait nul dans tout l'espace. Or, un champ nul dans tout l'espace ne peut être engendré par des dipôles électriques et magnétiques répartis sur un plan et tangents à celui-ci, que s'ils sont tous individuellement nuls.

2° Intérêt du principe de Huyghens. — Nous avons déduit le principe de Huyghens des équations de Maxwell et il peut donc sembler équivalent d'utiliser l'un ou l'autre. Cependant le principe de Huyghens rend peut-être plus intuitif le fait que les ondes se propagent par action locale.

Si, dans le vide, il n'y a pas grande difficulté, on peut se demander ce que devient le champ d'une source dans la matière, en effet, les ondes vont au cours de leur passage dans la matière exciter tous les petits résonateurs qui peuvent s'y trouver et ceux-ci vont rayonner à leur tour.

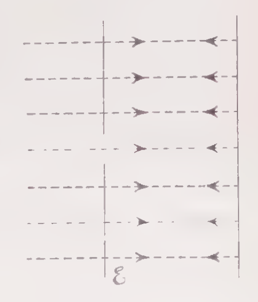


Fig. 11.

Le principe de Huyghens nous dit précisément que l'on peut remplacer l'action de la source par celle de toutes ces sources secondaires, réelles ou fictives.

En outre, l'emploi du principe de Huyghens peut nous permettre d'éviter certaines singularités. Considérons par exemple l'expérience suivante. Soit un faisceau d'onde plane se réfléchissant normalement sur un plan métallique. Plaçons alors à la distance $n\lambda$ de celui-ci un écran métallique $\mathcal{E}$ parallèle au plan et percé d'un orifice quelconque. Cherchons la nouvelle répartition du champ. Si nous voulons résoudre ce problème en intégrant les équations de Maxwell, nous pouvons trouver comme solution le champ non perturbé qui existait avant

l'introduction de l'écran $\mathcal{E}$. En effet, la composante tangentielle du champ électrique est nulle sur $\mathcal{E}$ et les champs sont continus dans l'ouverture. Cette solution est manifestement fausse. Ceci tient évidemment à ce que l'on ne peut pas représenter la partie du champ située entre les deux écrans et qui se dirige vers $\mathcal{E}$ par des sources placées sur $\mathcal{E}$. L'application du principe de Huyghens ne nous aurait donc pas donné cette solution singulière.

En outre, dans l'intégration des équations de Maxwell, il y a toujours lieu de se préoccuper de la régularité des solutions à l'infini. C'est d'ailleurs ainsi que l'on détermine certaines des constantes arbitraires des équations différentielles que l'on obtient. Au contraire, le principe de Huyghens nous fournit des champs engendrés par des sources et nous sommes sûrs *a priori* de la régularité à l'infini des solutions trouvées.

L'emploi du principe de Huyghens qui traduit des réalités physiques ne nous laisse donc subsister que la solution physique des équations de Maxwell en éliminant les solutions mathématiques qui ne peuvent correspondre à aucun champ électromagnétique réel.

Mathématiquement ceci provient de ce que nous avons remplacé un système d'équations différentielles par un système d'équations intégrales qui contient implicitement les conditions de régularité.

e) **Comparaison avec les formules de Kottler.** — La principale différence entre notre méthode et celle de Kottler est que Kottler détermine les sources de Huyghens par leur proportionnalité locale au champ incident alors que nous les déterminons par une équation intégrale. Dans le cas où les ouvertures sont grandes devant la longueur d'onde, les deux méthodes deviennent identiques, et nous allons voir que nous retrouvons les formules de Kottler quelque peu modifiées.

1° Sources réparties sur l'ouverture. — Le champ incident $\overline{E}^0\, \overline{H}^0$ se réfléchit sur l'écran et la somme des deux donne le champ incident $E_0\, \overline{H}_0$.

Si l'ouverture est assez grande nous pouvons appliquer les lois de l'optique géométrique et les champs à ajouter au champ incident $\overline{E}_0\, \overline{H}_0$ pour obtenir les champs réels sont :

dans l'espace $z > 0$ le champ $E^0\, H^0$ qui a passé à travers l'ouverture ;

dans l'espace $z < 0$ le champ opposé à celui qui serait réfléchi sur l'ouverture si elle avait été conductrice.

Nous créerons le champ dans l'espace $z > 0$ en disposant sur l'ouverture des courants magnétiques de densité :

$$j = \frac{c}{2\pi}\, n \wedge \overline{E}_{0\,(z=0)}.$$

En effet le champ de ces courants est symétrique par rapport à l'ouverture et la discontinuité de $\overline{E_t}$ est $2\overline{E^0_{t(z=0)}}$. $\overline{E_t}$ vaut donc bien $\overline{E_0}$ de chaque côté de l'ouverture.

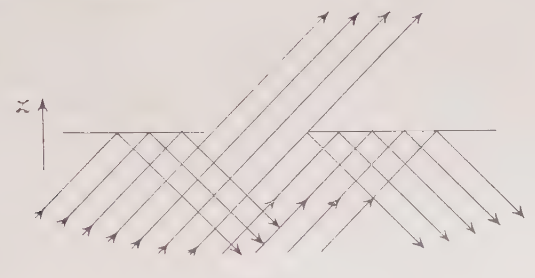


Fig. 12.

En reportant cette valeur de $\overline{j}$ dans les relations (20) on trouve le champ diffracté dans $z > 0$:

$$(40)\left\{\begin{aligned} \overline{E_2} &= -\frac{1}{2\pi}\iint_s (\overline{n}\wedge\overline{E^0})\wedge\overline{\text{grad}}\;\varphi d\sigma \\ \overline{H_2} &= -\frac{ik}{2\pi}\iint_s (\overline{n}\wedge\overline{E^0})\varphi d\sigma - \frac{1}{2\pi}\iint_s (\overline{n}.\overline{H^0})\;\overline{\text{grad}}\;\varphi d\sigma \\ &\qquad - \frac{1}{2\pi ik}\oint_c \overline{\text{grad}}\;\;\varphi(\overline{E^0}.\overline{ds}) \end{aligned}\right.$$

Le champ $E_1\,H_1$ s'obtient alors par les relations de symétrie (16) et les champs totaux par (12).

Comme nous l'avons déjà remarqué les relations (40) se déduisent des formules de Kottler en ajoutant les champs diffractés séparément par le champ incident $\overline{E^0}\,\overline{H^0}$ et le champ réfléchi sur l'écran supposé entier soit $\overline{E'^0}\,\overline{H'^0}$.

En effet, d'après (24) et en remarquant que le sens de propagation est changé, on a pour $z = 0$:

$$\begin{aligned} \overline{n}\wedge\overline{E^0} + \overline{n}\wedge\overline{E'^0} &= 2\overline{n}\wedge\overline{E^0} \\ \overline{n}.\overline{E^0} + \overline{n}.\overline{E'^0} &= 0 \\ \overline{n}\wedge\overline{H^0} + \overline{n}\wedge\overline{H'^0} &= 0 \\ \overline{n}.\overline{H^0} + \overline{n}.\overline{H'^0} &= 2\overline{n}.\overline{H^0} \end{aligned}$$

2° Sources réparties sur l'écran. — Si l'ouverture est assez grande les champs diffractés auront sur la surface métallique Σ de l'écran les valeurs non perturbées, c'est-à-dire 0 sur la face $z > 0$ et $\overline{E_0}\,\overline{H_0}$ sur la face $z < 0$.

Nous pouvons donc calculer la densité des courants électriques $\overline{i}$ à répartir sur l'écran pour engendrer les champs diffractés en écrivant

que la discontinuité de la composante tangentielle du champ magnétique de part et d'autre de l'écran correspond à ces courants. Soit :

$$\overline{i} = -\frac{c}{4\pi}\,\overline{n} \wedge \overline{H_0}.$$

En reportant cette valeur de $\overline{i}$ dans l'expression (31) des champs diffractés, on trouve :

$$\overline{E^2} = \frac{ik}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n} \wedge \overline{H_0})\varphi d\sigma - \frac{1}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n}.\overline{E_0})\,\overline{\text{grad}}\,\varphi d\sigma + \frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\text{grad}}\,\varphi(\overline{H_0}\,\overline{ds})$$

$$\overline{H^2} = -\frac{1}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n} \wedge \overline{H_0}) \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi d\sigma.$$

Nous avons vu que les champs totaux étaient :

$$\overline{E} = \overline{E^0} + \overline{E^1} \qquad \overline{H} = \overline{H^0} + \overline{H^1} \qquad \text{dans } z < 0$$
$$\overline{E} = \overline{E^0} + \overline{E^2} \qquad \overline{H} = \overline{H^0} + \overline{H^2} \qquad \text{dans } z > 0$$

et que les champs $\overline{E^1}\,\overline{H^1}$ et $\overline{E^2}\,\overline{H^2}$ étaient ici le champ des mêmes sources et avaient donc la même expression analytique. On peut donc rassembler toutes ces formules en une seule, dans laquelle nous appelons M un point courant de l'espace et P un point courant de Σ :

$$(41)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{E_{(M)}} &= \overline{E^0_{(M)}} + \frac{ik}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n} \wedge \overline{H_{0(P)}})\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} \\ &\quad - \frac{1}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n}.\overline{E_{0(P)}})\,\overline{\text{grad}}\,\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\text{grad}}\,\varphi_{(MP)}(\overline{H_0}.\overline{ds}_{(P)}) \\ \overline{H_{(M)}} &= \overline{H^0_{(M)}} - \frac{1}{4\pi}\int\int_\Sigma (\overline{n} \wedge \overline{H_{0(P)}}) \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi_{(MP)}d\sigma_{(P)} \end{aligned}\right.$$

On peut d'ailleurs remplacer dans ces formules $\overline{H_{0(P)}}$ par $2\overline{H^0_{(P)}}$ et $\overline{E_{0(P)}}$ par $2\overline{E^0_{(P)}}$ puisque seules les composantes tangentielles de $\overline{H_0}$ et normales de $\overline{E_0}$ interviennent.

On pourrait comme plus haut déduire ces relations des formules de Kottler en éliminant les termes qui ne satisfont pas aux conditions aux limites sur l'ouverture qui est un mur magnétique pour le champ E^2H^2.

Les relations (41) sont assez intéressantes car elles donnent, sous forme explicite, une bonne approximation du champ réel dans tout l'espace, sous la seule hypothèse que l écran ne réagit pas sur la source pour en modifier le rayonnement.

Nous touchons ainsi du doigt le vice fondamental des formules de Kottler. Elles utilisent les lois de l'optique géométrique pour calculer

un phénomène de diffraction. Il est donc normal qu'elles ne s'appliquent bien qu'aux cas où les phénomènes de diffraction sont faibles. Il est cependant remarquable qu'elles donnent encore de bons résultats pour des ouvertures de quelques longueurs d'onde.

Notons pour terminer que les équations intégrales utilisent pour déterminer les sources la composante tangentielle du champ qui est continu à travers la couche de courants alors que les formules de Kottler utilisent celles du champ qui est discontinu.

Nous pensons que notre démonstration présente sur celle de de Broglie les deux avantages suivants : elle conduit directement à des champs qui vérifient au moins les conditions aux limites sur l'écran, et elle met les hypothèses mieux en évidence.

f) **Application à des cas déjà résolus.** — Les cas de diffraction par une ouverture dans un écran plan conducteur que l'on a pu résoudre exactement sont très peu nombreux, les deux plus simples sont les cas du petit trou de Bethe et celui du demi-plan de Sommerfeld.

Il se trouve que dans ces deux cas, l'intégrale de contour qui figure dans nos équations intégrales est nulle, de sorte que celles-ci se réduisent aux équations de Copson (5). Nous renvoyons à Copson pour voir que les équations intégrales conduisent à la solution de Sommerfeld, mais nous allons résumer le travail de Bethe dont la méthode est analogue à la nôtre. Nous conserverons les unités et la numérotation de Bethe (2). Bethe considère le cas d'un petit trou circulaire dans un plan conducteur et, après avoir posé des relations de symétrie (16), il répartit sur le trou des courants et des charges magnétiques à déterminer.

Il calcule alors le champ diffracté par :

$$\overline{E_2} = \text{rot}\,\overline{A} \tag{14}$$

$$\overline{H_2} = ik\overline{A} - \overline{\text{grad}}\,V \tag{14a}$$

où :

$$\overline{A} = -\int\int_s \overline{j}\varphi d\sigma \tag{16}$$

$$V = \int\int_s \delta\varphi d\sigma \tag{16a}$$

avec :

$$\text{div}\,\overline{j} = ik\delta. \tag{13}$$

Il résout alors les équations intégrales :

$$\overline{E} = \int\int_s \overline{j} \wedge \overline{\text{grad}}\,\varphi d\sigma. \tag{17}$$

$$\overline{H} = \int\int_s (ik\overline{j}\varphi - \delta\,\overline{\text{grad}}\,\varphi) d\sigma. \tag{18}$$

En supposant connues sur le plan de l'ouverture, les composantes :

$$E_z = \frac{1}{2} E_{0z} ; \qquad H_x = \frac{1}{2} H_{0x} ; \qquad H_y = \frac{1}{2} H_{0y}.$$

De (18) il tire δ, puis en déduit $\overline{j}$ par (13) :

$$\delta = -\frac{1}{\pi^2}(a^2 - r'^2)^{-\frac{1}{2}}\overline{H_0}\cdot\overline{r} \tag{28}$$

$$\overline{j_h} = \frac{ik}{\pi^2}(a^2 - r'^2)\overline{H_0}$$

(a est le rayon du trou et r' le vecteur qui joint son centre à un point courant du trou).

Mais le champ $\overline{E_h}$ engendré par $\overline{j_h}$ conduit à une valeur nulle de E_z, et Bethe calcule alors à partir de (17), une nouvelle distribution de courants magnétiques circulaires $\overline{j_e}$ qui donne la valeur voulue de E_z, sans modifier les valeurs de H_x et H_y :

$$\text{Div}\, j_e = 0$$

$$\overline{j_e} = \frac{1}{2\pi^2}(a^2 - r'^2)^{-\frac{1}{2}}\overline{r'} \wedge \overline{E_0} \tag{32}$$

on a :

$$\overline{j} = \overline{j_e} + \overline{j_h}$$

et on en déduit aussitôt les champs diffractés.

Il faut noter que l'intensité des champs diffractés est trouvée proportionnelle au cube du rayon du trou et non pas au carré comme l'auraient indiqué les formules de Kottler.

Les équations (17) et (18) de Bethe sont bien équivalentes à nos équations intégrales puisque la valeur trouvée pour $\overline{j}$ annule l'intégrale de contour de ces dernières.

Mais alors que notre équation (23) dérivait de (22), les équations (17) et (18) de Bethe sont indépendantes. Elles sont fort heureusement compatibles au deuxième ordre près. Ceci vient de ce que le trou étant petit, on peut y supposer les champs uniformes.

Ceci explique le succès de la méthode un peu contournée de Bethe, et l'on ne peut qu'admirer l'élégance de son calcul qui malheureusement ne s'applique plus à des cas plus généraux où il faut alors employer nos formules.

III. — CALCULS NUMÉRIQUES ET VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

Les expériences d'optique avec des ondes courtes sont toutes récentes ; les premières mesures semblent être des tracés de cartes de champ pour des miroirs paraboliques en 1936 et 1939.

En 1940, Erler étudia le champ diffracté par des ouvertures dans un écran plan ; ses mesures furent troublées par des ondes stationnaires dues à des réflexions parasites (6).

En 1946, Ortusi étudia la diffraction par l'ouverture d'un guide et ne put pas expliquer les résultats par les formules de Kottler (10).

En même temps, Severin, en Allemagne, faisait une série d'excellentes mesures sur la diffraction dans l'axe d'une ouverture circulaire dans un plan et trouvait une excellente concordance avec des formules analogues à celles de Kottler (11).

En 1947, Andrews faisait des mesures analogues, mais ne trouvait pas d'explication théorique de ses courbes (1).

Toutes ces expériences ne sont pas concordantes et sont difficiles à comparer entre elles, les différents auteurs ne donnant en général pas les mêmes courbes. C'est pourquoi nous en avons repris quelques-unes.

D'un autre côté, il existe une grande quantité de discussions pour savoir quelle formule de diffraction employer. Si la seule méthode vraiment correcte est l'emploi des équations intégrales que nous proposons, il est indispensable en pratique d'employer des formules plus simples. Laissant de côté des formules scalaires, un certain nombre de formules vectorielles plus ou moins analogues à celles de Kottler ont été proposées.

a) Formules de Kottler et analogues. — Nous ne considérerons que les formules conduisant à un champ diffracté qui satisfait aux équations de Maxwell.

Nous avons déjà rencontré la formule de Kottler :

$$(1a)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{\mathrm{E}} = {} & \frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\mathrm{grad}}\,\varphi(\overline{\mathrm{H}}.\overline{ds}) \\ & + \frac{1}{4\pi}\int\!\!\int_s [ik\varphi(\overline{n}\wedge\overline{\mathrm{H}}) - (\overline{n}\wedge\overline{\mathrm{E}})\wedge\overline{\mathrm{grad}}\,\varphi - (\overline{n}.\overline{\mathrm{E}})\,\overline{\mathrm{grad}}\,\varphi]d\sigma \end{aligned}\right.$$

$$(1b)\quad \left\{\begin{aligned} \overline{\mathrm{H}} = {} & -\frac{1}{4\pi ik}\oint_c \overline{\mathrm{grad}}\,\varphi(\overline{\mathrm{E}}.\overline{ds}) \\ & - \frac{1}{4\pi}\int\!\!\int_s [ik\varphi(\overline{n}\wedge\overline{\mathrm{E}}) + (\overline{n}\wedge\overline{\mathrm{H}})\wedge\overline{\mathrm{grad}}\,\varphi + (\overline{n}.\overline{\mathrm{H}})\,\overline{\mathrm{grad}}\,\varphi]d\sigma \end{aligned}\right.$$

qui, rappelons-le, correspond à une distribution de dipôles électriques et magnétiques localement proportionnels au champ incident.

Nous avons vu également que dans le cas de grandes ouvertures les équations intégrales conduisaient à des formules qui expriment le champ des dipôles magnétiques seuls (40 § II) :

$$(2a) \quad \overline{\mathrm{E}} = -\frac{1}{2\pi}\int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}}) \wedge \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi d\sigma$$

$$(2b) \quad \begin{cases} \overline{\mathrm{H}} = -\dfrac{1}{2\pi ik}\oint \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi(\overline{\mathrm{E}}.\overline{ds}) \\ \qquad\qquad - \dfrac{1}{2\pi}\int\int_s [ik\varphi(\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}}) + (\overline{n}.\overline{\mathrm{H}})\ \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi] d\sigma \end{cases}$$

D'autres auteurs, au contraire, n'ont conservé des formules de Kottler que les termes provenant des dipôles électriques, soit [1] :

$$(3a) \quad \begin{cases} \overline{\mathrm{E}} = \dfrac{1}{2\pi ik}\oint_c \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi(\overline{\mathrm{H}}.\overline{ds}) \\ \qquad\qquad + \dfrac{1}{2\pi}\int\int_s [ik\varphi(\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}}) - (\overline{n}.\overline{\mathrm{E}})\ \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi] d\sigma \end{cases}$$

$$(3b) \quad \overline{\mathrm{H}} = -\frac{1}{2\pi}\int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}}) \wedge \overline{\mathrm{grad}}\ \varphi d\sigma$$

Les formules de Severin sont équivalentes à celles-ci ; elles ne donnent pas un champ électrique normal à la surface de l'écran [1]. Le champ fourni par les formules (1) est, à un facteur 2 près, la somme des champs fournis par les formules (2) et (3). Ce facteur 2 provient de ce que dans les formules (2) et (3), on considère la somme des champs diffractés par les ondes incidentes et réfléchies alors que dans la formule (1) on ne considère que l'onde incidente. Dans la suite, nous ne tiendrons pas compte de ce facteur 2.

[1] Severin utilise des formules équivalentes aux formules (3) sans donner aucune explication théorique, ce serait d'ailleurs peu aisé car le champ obtenu ne satisfait pas aux conditions aux limites sur l'écran.

Severin répartit sur l'ouverture des dipôles électriques localement proportionnels au champ incident et calcule directement le champ rayonné par ces dipôles, soit :

$$\mathrm{E}_x = \frac{ik^2}{2\pi}\mathrm{E}_0 \int\int_s e^{-ikr}\left(\frac{3}{k^3r^3} + \frac{3i}{k^2r^2} - \frac{1}{kr}\right) \cos\varphi \sin\theta \cos\theta d\sigma, \text{ etc...}$$

L'expression figurant sous le signe $\int\int$ est identique à celle du rayonnement R'_1 ou R''_1 précédent (§ I, formule 10), les notations étant seulement un peu différentes.

Ces formules sont donc bien identiques aux formules (3).

b) **Comparaison des champs des formules (1) (2) (3), loin de l'ouverture.** — 1° Assez loin de l'ouverture les champs deviennent transverses, c'est-à-dire que $\overline{E}$ et $\overline{H}$ sont égaux et perpendiculaires à la direction de propagation. Comparons donc, loin de l'ouverture, les champs (2*a*) et (3*b*).

Si $\overline{\rho}$ est un vecteur unité dans le sens de la propagation des ondes diffractées on a :

$$\overline{\text{grad}}\ \varphi = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}\overline{\rho}.$$

(2*a*) et (3*b*) s'écrivent alors :

$$\overline{E} = \frac{1}{2\pi}\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{E}) \frac{\partial \varphi}{\partial r} d\sigma.$$

$$\overline{H} = \frac{1}{2\pi}\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{H}) \frac{\partial \varphi}{\partial r} d\sigma.$$

Or, assez loin de l'ouverture, r est de la forme :

$$r = r_0 + a$$

r_0 étant la distance du point P où l'on cherche les champs à une origine O dans l'ouverture, r la distance de P à un point quelconque M de l'ouverture et a une fonction de OM seulement. On a alors :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\left(\frac{ik}{r} + \frac{1}{r^2}\right)e^{-ikr} \# -\frac{ik}{r_0}e^{-ik(r_0+a)}$$

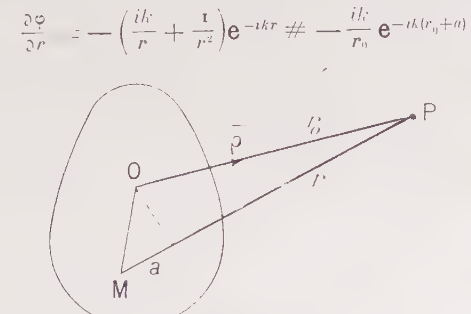


Fig. 13.

et les champs deviennent :

$$(2a) \qquad \overline{E} = -\frac{ik}{2\pi}\frac{e^{-ikr_0}}{r_0}\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{E}) e^{-ika} d\sigma$$

$$(3b') \qquad \overline{H} = -\frac{ik}{2\pi}\frac{e^{-ikr_0}}{r_0}\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{H}) e^{-ika} d\sigma.$$

Ces deux champs ont la même phase $-ikr_0$ et leurs modules sont dans le rapport :

$$\frac{\left|\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}}) e^{-ika} d\sigma\right|}{\left|\overline{\rho} \wedge \int\int_s (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}}) e^{-ika} d\sigma\right|}$$

qui ne dépend pas de la distance r_0.

En remarquant enfin que le champ de la formule (1) est la somme des champs des formules (2) et (3), on peut énoncer :

Théorème. — Assez loin de l'ouverture les champs transverses donnés par les formules (1) (2) (3) ont même phase et des modules proportionnels en tous les points d'une même direction de propagation. La constante de proportionnalité n'est plus la même quand on change la direction de propagation.

En général, les polarisations de ces trois champs seront différentes : l'angle entre les champs correspondants étant toutefois constant sur une direction de propagation donnée. Naturellement, près de l'ouverture, le théorème n'est plus valable.

2° Dans un grand nombre de cas pratiques, on s'intéresse plutôt à la répartition du champ à une distance constante et en fonction de la direction de propagation. Quand l'ouverture est grande, on peut souvent limiter l'étude à des directions peu éloignées d'une direction moyenne $\overline{\rho_0}$, c'est le cas par exemple de la diffraction par un objectif de lunette ou par une antenne de radar. Dans ce cas, on pourra dans les formules ($2a'$) et ($3b'$), qui s'écrivent ici :

$$(2a'') \qquad \overline{\mathrm{E}} = -\frac{ik}{2\pi}\frac{e^{-ikr_0}}{r_0}\int\int_s \overline{\rho} \wedge (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{E}}) e^{-ika} d\sigma$$

$$(3b'') \qquad \overline{\mathrm{H}} = -\frac{ik}{2\pi}\frac{e^{-ikr_0}}{r_0}\int\int_s \overline{\rho} \wedge (\overline{n} \wedge \overline{\mathrm{H}}) e^{-ika} d\sigma$$

admettre que l'intensité rayonnée par les sources est la même dans toutes les directions considérées, c'est-à-dire confondre $\overline{\rho}$ et $\overline{\rho_0}$ et faire sortir $\overline{\rho_0}$ de l'intégrale.

La figure de diffraction ne dépend plus alors que des différences de marches entre les divers points de l'ouverture, c'est-à-dire que les formules (2) et (3), donc (1) donnent encore le même résultat.

Reprenons l'exemple d'une antenne de radar ; on obtiendra donc le même diagramme pour le faisceau principal avec les formules (1) (2) (3). Il n'en sera pas de même pour les lobes secondaires mais ceci a peu d'importance car on désire alors une précision beaucoup moins grande.

c) **Comparaison avec l'expérience.** — Pour tenter de vérifier ces formules nous avons entrepris les expériences suivantes :

1) Champ dans l'axe d'une ouverture circulaire. — Nous avons calculé le champ électrique dans l'axe d'une ouverture circulaire dans le cas d'une onde incidente plane arrivant normalement sur l'écran au moyen des formules (1) (2) (3). Nous ne reprendrons pas le détail du calcul qui a déjà été fait en partie : on trouve respectivement (en divisant la formule (1) par 2 :

$$(4_1) \qquad E = \left| e^{-ikz} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + \frac{Z}{d} + \frac{1}{2}\frac{Z^2}{d^2} + \frac{iR^2}{2kd^3}\right)e^{-ikd} \right|$$

$$(4_2) \qquad E = \left| e^{-ikz} - \frac{Z}{d}\, e^{-ikd} \right|$$

$$(4_3) \qquad E = \left| e^{-ikz} - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{Z^2}{d^2} + \frac{iR^2}{kd^3}\right)e^{-ikd} \right|.$$

Nous avons tracé les courbes correspondantes pour des rayons de 0,5 λ ; 1 λ ; 1,5 λ et 2 λ, sur les courbes I, II, III, IV. La courbe (4_1) est tracée en petit pointillé, la courbe (4_2) en trait plein et la courbe (4_3) en pointillé long. Nous avons porté en abscisse le rapport Z/λ et en ordonnée le rapport $\frac{\text{E diffracté}}{\text{E incident}}$, en normalisant à 10 le plus grand maximum des deux dernières courbes. Nous avons marqué par des croix les points expérimentaux obtenus avec un appareillage de mesure utilisant des ondes d'environ 3 cm. On voit que dans l'ensemble, les points expérimentaux entourent assez bien les courbes qui ici ne sont pas seulement proportionnelles mais identiques dès que l'on est éloigné de plus de 2 λ du centre de l'ouverture.

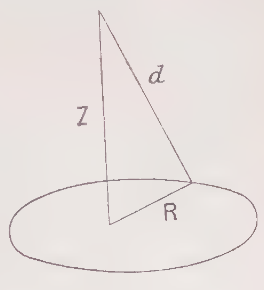
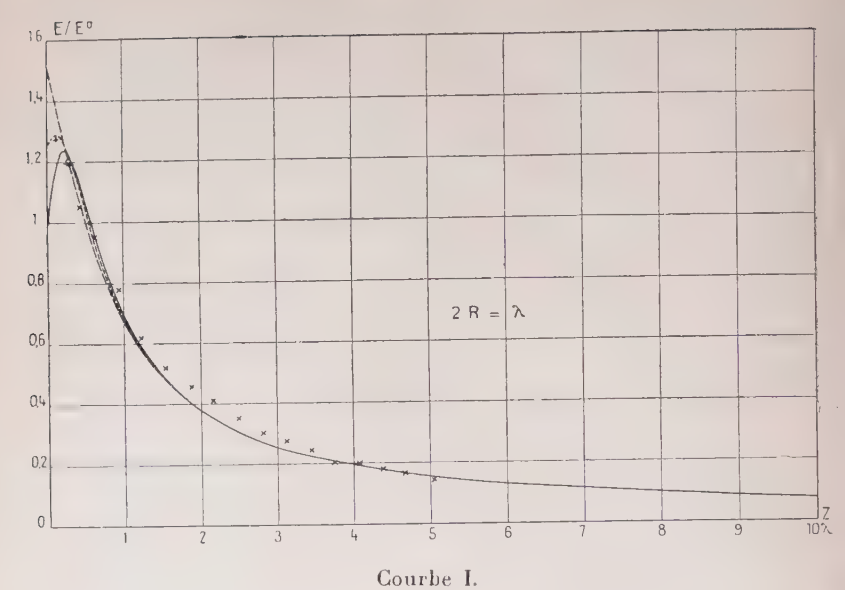


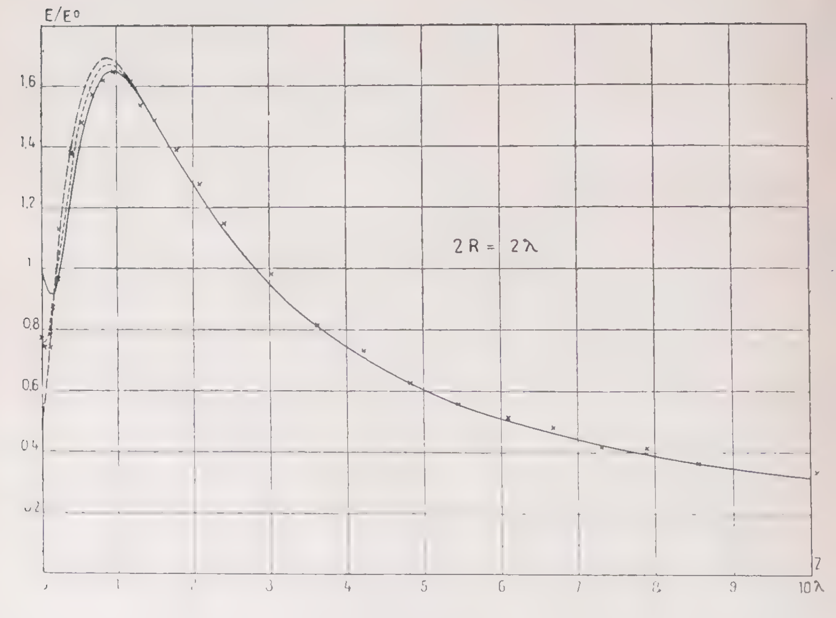
Fig. 14.

Cet accord est très satisfaisant, les points tracés sont les moyennes de plusieurs déterminations et la dispersion des résultats était d'environ 2 à 3 o/o du champ maximum.

Nous confirmons donc ici les résultats de Severin. Faisons maintenant quelques remarques. La formule (2) donne très près de l'orifice un maximum ou un minimum que ne donne pas la formule (3), la formule (1) qui est une sorte de moyenne entre les deux autres, le donne mais plus atténué. Nous avons trouvé expérimentalement cet extremum mais seulement qualitativement ; l'écart peut s'expliquer soit par un défaut théorique des formules dans cette région, soit par une forte réaction de l'antenne sur l'ouverture, soit sans doute par ces deux causes ensemble.



Courbe I.



Courbe II.

$\frac{E}{E_0} = 1{,}83$

$2R = 3\lambda$

Courbe III.

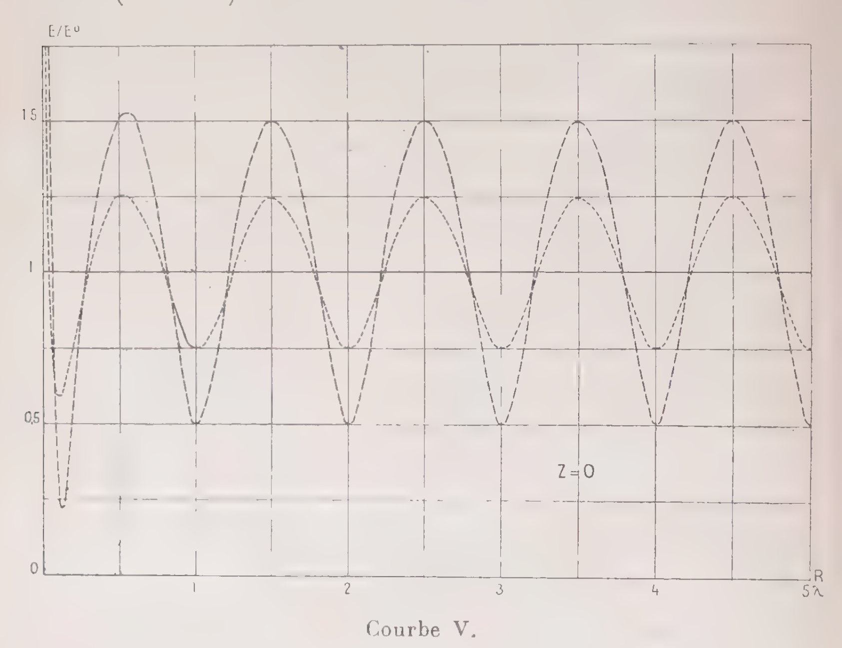
$\frac{E}{E_0} = 1{,}89$

$2R = 4\lambda$

Courbe IV.

Il est curieux de voir que Severin qui utilisait la formule (3) ne dit pas avoir trouvé expérimentalement cet extremum supplémentaire. Pour la courbe de diamètre 4 λ, il semble que la courbe expérimentale soit décalée horizontalement d'environ 0,15 λ par rapport aux courbes théoriques. En outre, nous trouvons comme Severin, que la courbe expérimentale décroît moins vite que la courbe théorique quand on s'éloigne de l'ouverture. Il faudrait sans doute utiliser des formules plus raffinées.

Nous avons, en outre, tracé avec les mêmes conventions graphiques, la courbe du champ au centre de l'ouverture en fonction du rayon de celle-ci (courbe V).



Courbe V.

La formule (2) donne un champ uniforme égal au champ incident, alors que les deux autres donnent une série de maxima et de minima (pour les mêmes valeurs de R/λ), et un champ infini pour une ouverture nulle.

Si le résultat de la formule (2) paraît plus en accord avec les conditions de continuité prises comme hypothèses par Kottler, il n'est sûrement pas vrai expérimentalement. Nous n'avons pas tracé de courbes expérimentales dans ce cas, mais Severin et Andrews en donnent et les résultats de Severin coïncident bien avec la courbe théorique qu'il utilisait (pointillé long).

2) Écran plan éclairé a incidence rasante. — Si l'on éclaire une ouverture dans un plan conducteur sous incidence rasante, on constate que l'ouverture ne rayonne de l'autre côté que quand le champ électrique est perpendiculaire à l'écran.

Toutes les formules (1) (2) (3) donnent bien un champ diffracté nul quand le champ électrique est parallèle à l'écran. Dans le cas contraire, champ électrique normal à l'écran, la formule (2) donne un champ diffracté nul alors que les formules (1) et (3) donnent le même résultat.

Il est à noter que dans ce cas, si la formule (2) donne un champ diffracté nul, il n'en est pas de même des équations intégrales dont elle est tirée, puisque celles-ci ont, pour second membre, la composante tangentielle du champ magnétique qui n'est pas nulle.

3) Fentes rayonnantes dans un guide. — Considérons un guide rectangulaire excité par le mode fondamental H_{10}, et perçons dans les parois les fentes indiquées sur la figure ci-dessous. L'expérience montre que seules les fentes C et D rayonnent à l'extérieur du guide.

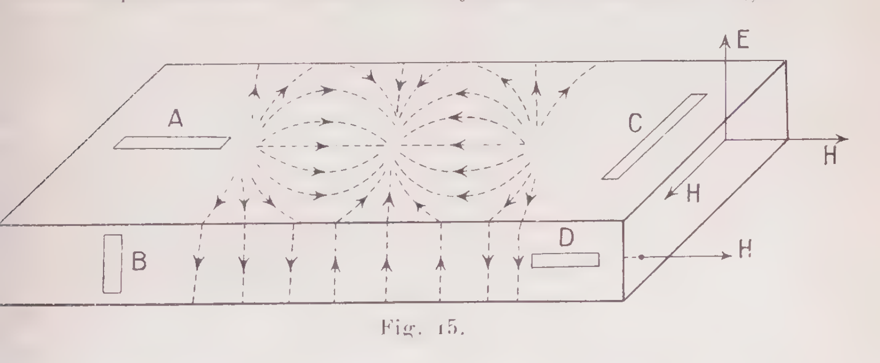


Fig. 15.

Si nous essayons d'appliquer à ces fentes les formules (1) (2) (3), nous obtenons le résultat suivant. D'après la formule (2), aucune fente ne rayonne. Les formules (1) et (3) donnent donc le même résultat à savoir que les fentes A, B, C rayonnent fortement (les dipôles électriques se mettent bout à bout pour faire un courant électrique), alors que la fente D rayonne très peu (les dipôles électriques sont perpendiculaires à la fente). La théorie du rayonnement par ces fentes est beaucoup plus compliquée. On trouve qu'une fente rayonne quand elle gêne la circulation des courants électriques sur les parois du guide (figurés en pointillé).

Il faudrait donc, en toute rigueur, écrire des équations intégrales analogues aux précédentes et assurer la continuité des champs en ajoutant à l'extérieur du guide le champ diffracté et à l'intérieur tous les modes évanescents.

4) Fente a l'extrémité d'un guide. — Ortusi (10) a réalisé l'expérience suivante. Un guide rectangulaire où se propage le mode fondamental H_{10} est terminé par une région amincie ouverte au bout

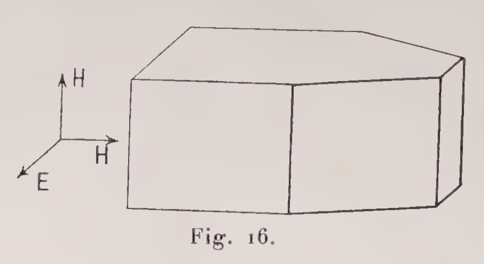


Fig. 16.

par une fente. Il a constaté que si la fente était plus étroite que $\lambda/10$, le champ était indépendant de l'azimut mesuré dans un plan perpendiculaire à la fente.

Par suite des réflexions multiples sur les deux faces du dièdre le problème est un peu équivalent à celui de la diffraction d'une onde plane par une fente dans un écran plan, le champ électrique étant perpendiculaire à la fente.

Le résultat expérimental ne s'explique alors que par la formule (2), celle-ci conduit en effet à disposer dans la fente une série de dipôles magnétiques longitudinaux qui se mettent bout à bout pour former un courant magnétique. Le champ rayonné est bien de révolution. Au contraire, la formule (3) conduit à des dipôles électriques perpendiculaires à la fente. Le champ obtenu serait beaucoup plus faible et non de révolution.

Comme le champ de la formule (3) est faible, le champ de la formule (1) est à peu près celui de la formule (2).

Fig. 17.

Nous voyons donc que les formules (2) qui seules ont une base théorique raisonnable donnent en général de meilleurs résultats que les autres quand les hypothèses simplificatrices qui ont servi à les établir sont vérifiées, ceci n'est plus le cas pour une incidence rasante, quand le champ électrique tangentiel s'annule, ni pour des fentes dans les parois d'un guide où les conditions aux limites sont vraiment très différentes de celles que nous avions supposées.

IV. — CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous pensons avoir contribué à éclairer la question difficile de la théorie de la diffraction.

Après avoir brièvement rappelé les méthodes classiques d'intégra-

tion directe des équations de Maxwell, nous avons étudié d'assez près les formules de Kottler. Nous avons vu que ces formules n'utilisaient comme sources élémentaires de Huyghens que des dipôles électriques et magnétiques, à l'exclusion de « sphères pulsantes » qui n'y intervenaient qu'apparemment. Nous avons précisé les hypothèses d'établissement de ces formules et montré en quoi elles n'étaient pas satisfaisantes.

Nous avons ensuite proposé une méthode rigoureuse pour étudier la diffraction des ondes électromagnétiques par une ouverture dans un écran plan réfléchissant à l'aide d'équations intégrales plus complètes que celles proposées par Copson. Nous avons établi ces équations d'une façon plus directe que Copson en utilisant les idées de Huyghens et nous avons donné deux méthodes complémentaires en répartissant les sources élémentaires sur l'ouverture ou sur le reste de l'écran.

De la comparaison de ces deux groupes d'équations, nous avons retrouvé la forme rigoureuse du principe de Babinet, que l'on peut d'ailleurs établir directement.

Nous avons également déduit de ces équations plusieurs énoncés équivalents du principe de Huyghens qui sont rigoureux.

La méthode que nous proposons conduit, dans le cas d'un petit trou circulaire ou d'un demi-plan, aux résultats trouvés autrement par Bethe et Sommerfeld. Malheureusement, il semble actuellement impossible de résoudre les équations intégrales proposées sous forme explicite, même pour des cas particuliers simples. Il est cependant très probable que l'on pourra les utiliser numériquement en faisant les calculs à l'aide d'une machine électronique.

Dans le cas où l'ouverture est assez grande et où les lois de l'optique géométrique sont presque valables, on peut simplifier le calcul et nous aboutissons ainsi à des formules qui ne contiennent que les termes des formules de Kottler qui satisfont aux conditions aux limites sur l'écran. Nous proposons également des formules réciproques qui permettent une étude simple de la diffraction par un obstacle plan. Ces dernières donnent le champ dans tout l'espace par la même expression analytique.

Loin de l'ouverture, nos formules donnent le même résultat que celles de Kottler (et de Severin) soit le long d'une même direction de propagation, soit, quand l'ouverture est grande, dans le voisinage du faisceau principal.

Nous avons montré expérimentalement que nos formules étaient plus satisfaisantes que celles de Kottler et de Severin pour la diffraction dans l'axe d'une ouverture circulaire. Nous avons vu en outre que quand les hypothèses du calcul étaient vérifiées, nos formules approximatives donnaient un bon résultat, mais que leur emploi n'était pas universel.

Nous terminerons en indiquant quelques généralisations et quelques points qui restent à étudier.

Tout d'abord, il serait souhaitable qu'un mathématicien trouve une méthode de résolution des équations intégrales que nous avons écrites.

La même méthode de calcul s'applique au cas où l'ouverture est percée dans une surface à forte courbure, par exemple un orifice sur un guide d'onde circulaire. Le calcul devient malheureusement beaucoup plus laborieux du fait que les relations simples de symétrie des champs de part et d'autre du plan sont remplacées par des relations plus compliquées. Dans le cas d'un guide, il faudrait faire intervenir à l'intérieur et à l'extérieur tous les modes de propagation possibles pour pouvoir écrire l'équation de continuité des champs à travers l'ouverture.

Il serait enfin intéressant de voir expérimentalement si nos formules simplifiées qui donnent déjà un résultat très satisfaisant dans l'axe d'une ouverture circulaire, continuent à rester exactes en dehors de cet axe. On est malheureusement arrêté par des difficultés de calcul numérique, les intégrales ne s'exprimant plus avec des fonctions usuelles et le calcul des courbes théoriques point par point étant interminable. Là encore, une machine à calculer électronique serait d'un grand secours.

(Travail effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure (Prof. Y. Rocard*)).*

BIBLIOGRAPHIE (1)

1. ANDREWS. — Diffraction pattern of a circular aperture at short distances. *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 777.
2. BETHE. — Theory of diffraction by small holes. *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 163.
3. BOUWKAMP. — *Math. Rev.*, 1947, **8**, 179 (remarque sur 5).
4. DE BROGLIE. — *Problèmes de propagation guidée des ondes électromagnétiques*, Paris, 1941.
5. COPSON. — An integral equation method of solving plane diffraction problems. *Proc. Roy. Soc. London*, 1946, série A, **186**, 100.
6. ERLER. — Untersuchungen an Blenden mit Zentimeterwellen. *Hochfrequenztechnik*, 1940, **56**, 104.
7. HUYGHENS. — *Traité de la lumière*, Paris, 1690.
8. LEVINE et SCHWINGER. — On the theory of diffraction by an aperture in an infinite plane screen, I et II. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 958 et 1949, **75**, 1423.
   Erratum dans *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1608.
9. MEIXNER. — Das Babinetsche Prinzip der Optik. *Z. f. Naturforschung*, 1946, **1**, 496.
10. ORTUSI. — Diffraction et réflexion des ondes guidées. *Ann. de Radioélectr.*, 1946, **1**, 87 (et thèse).
11. SEVERIN. — Beugung elektromagnetischer Zentimeterwellen an metallischen Blenden. *Zeit. f. Naturforschung*, 1946, **1**, 487.

(1) Une bibliographie complète sera publiée dans l'*Onde Electrique* au début de 1952.

ÉTUDE DES TRACES ISOLÉES PRODUITES DANS LES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES PAR LE RAYONNEMENT COSMIQUE [1]

Par Hassan MOUCHARAFYEH

CHAPITRE PREMIER

MODE DE CALCULS RELATIFS AUX TRACES ISOLÉES. INTENSITÉ DIRECTIONNELLE

1. — Une trace isolée dans l'émulsion photographique étant trop fine pour être vue à l'œil nu, ce que l'on observe directement c'est son image à travers un microscope : c'est-à-dire sa projection sur le plan de la plaque. La connaissance de la cote de chaque point de la trace est obtenue au moyen de la vis micrométrique, mais pour reconstituer la direction réelle de la particule dans l'émulsion vierge il faut au surplus connaître le coefficient k d'affaissement de l'émulsion, produit au cours du fixage.

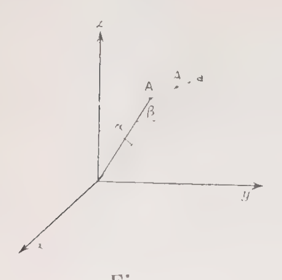


Fig. 1.

Nous caractérisons la direction d'une particule dans l'espace par l'angle β qu'elle fait avec sa projection sur le plan de vision du microscope et l'angle α que cette projection fait avec une direction fixe donnée du plan de l'émulsion.

Pour la mesure de α nous utilisons un rapporteur fixe centré sur le tube de l'oculaire et sur lequel un index se déplace entre la position correspondant à la projection de la trace sur le plan de vision et celle correspondant à la direction fixe donnée dans ce plan (fig. 1).

L'angle β est donné par :

$$\operatorname{tg} \beta = k \frac{\Delta x}{\Delta l}$$

où Δl est une longueur arbitraire sur la projection de la trace dans le plan de l'émulsion et lue sur un micromètre oculaire ; Δx la diffé-

[1] Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 12 juin 1951 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

rence de cotes entre ses deux extrémités, mesurée au moyen de la vis micrométrique.

Le coefficient k appelé coefficient d'affaissement est le rapport du volume d'émulsion vierge au volume de la même émulsion fixée. Nous le déterminons en mesurant, à l'aide d'un appareil « Solex », en différents points de la plaque et aux mêmes points :

a) l'épaisseur de l'émulsion vierge + le verre ;

b) l'épaisseur de l'émulsion fixée + le verre ;

c) l'épaisseur du verre.

Dans les plaques C2, C3 + B..., on a des valeurs comprises entre 2 et 2,5. Pour une plaque donnée la valeur de k est fixée une fois pour toutes.

Cependant, pour étudier des effets directifs sur les traces isolées (calcul de l'intensité des rayons cosmiques, dissymétries...), il est nécessaire d'avoir une représentation *sur un plan* des directions des traces et des angles solides au moyen desquels on doit décomposer l'espace.

2. Représentation d'une direction. — Soit Δ une direction donnée de l'espace, nous traçons, d'un point pris arbitrairement, une demi-sphère de rayon unité Σ. Du centre de cette demi-sphère nous menons une parallèle à la direction Δ qui coupe la demi-sphère en un point M, image de Δ. Si nous projetons la demi-sphère sur un plan horizontal suivant un cercle C, au point M correspond un point m. La correspondance entre la direction Δ de l'espace et le point m est bi-univoque (fig. 2) :

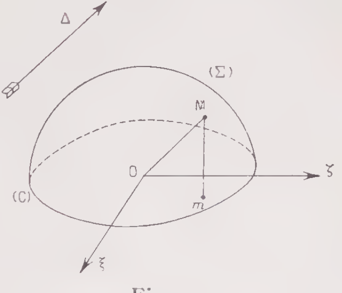


Fig. 2.

$$\xi = \sin \beta \qquad \zeta = \sin \alpha \cos \beta.$$

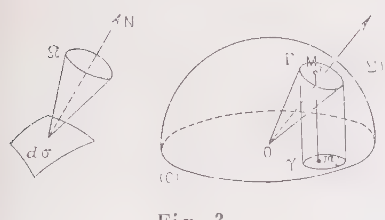


Fig. 3.

3. Représentation d'un angle solide. — Etant donné un élément de surface $d\sigma$ et la normale N en son centre, les rayons qui coupent $d\sigma$ à l'intérieur d'un angle solide fini Ω seront représentés sur la demi-sphère par des images M situées à l'intérieur d'une courbe Γ (intersection, avec la demi-sphère, du cône d'angle solide Ω et d'axe parallèle à N) et sur le plan par des points m_i à l'intérieur de γ projection de Γ (fig. 3).

La mesure de l'angle solide Ω est alors donnée par l'aire de la surface comprise à l'intérieur de Γ sur la demi-sphère.

D'après cette représentation, la mesure de l'élément d'angle solide $d\Omega$ sera donnée par la mesure de l'élément de surface sur la sphère, c'est-à-dire d'après la théorie des surfaces :

$$d\Omega = \sqrt{EG - F^2}\,du\,dv.$$

Par définition, l'intensité directionnelle de particules dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction Δ est donnée par :

$$dN = I\,d\sigma\,d\Omega\,dt$$

ou dN est le nombre de particules qui arrivent normalement sur une surface $d\sigma$, à l'intérieur de l'élément d'angle solide $d\Omega$ et pendant le temps dt.

Dans le cas où, au lieu d'un élément de surface, on a un solide de dimensions finies, la définition précédente reste valable à condition de remplacer $d\sigma$ par la surface apparente $\overline{S}$ que présente le solide détecteur à la direction donnée :

$$dN = I\overline{S}\,d\Omega\,dt \tag{1}$$

I s'exprime en $cm^{-2}.sec^{-1}.stérad^{-1}$.

4. **Calcul de la surface apparente $\overline{S}$.** — Dans le cas des plaques photographiques, l'émulsion sensible a la forme d'un parallélépipède. Si $S_1 S_2 S_3$ désignent respectivement les aires des faces normales aux axes Ox, Oy, Oz, la surface apparente relative à une direction Δ est donnée par :

$$\overline{S}(\vec{\Delta}) = S_1 \mid \cos(\vec{\Delta}, \vec{Ox}) \mid + S_2 \mid \cos(\vec{\Delta}, \vec{Oy}) \mid + S_3 \mid \cos(\vec{\Delta}, \vec{Oz}) \mid .$$

Pour un calcul effectif des cosinus directeurs de la direction Δ il faut choisir un système de coordonnées. Nous emploierons les variables θ = angle zénithal et φ = azimuth. La sphère Σ est alors donnée par :

$$x = \sin\theta\cos\varphi$$
$$y = \sin\theta\sin\varphi$$
$$z = \cos\theta$$

qui représentent les cosinus directeurs d'une direction (θ, φ) d'où :

$$\overline{S}(\theta, \varphi) = S_1 \mid \sin\theta\cos\varphi \mid + S_2 \mid \sin\theta\sin\varphi \mid + S_3 \mid \cos\theta \mid . \tag{2}$$

Sur Σ les courbes Γ seront formées par des méridiens et des parallèles, alors que dans le cercle C, les courbes γ seront formées par des rayons et des cercles concentriques.

Par ailleurs, $E = 1$, $F = 0$ et $G = \sin^2 \theta$, d'où :

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi.$$

L'équation (1) devient :

$$\left.\begin{array}{r} dN = I(\theta, \varphi)[S_1 \mid \sin \theta \cos \varphi \mid + S_2 \mid \sin \theta \sin \varphi \mid \\ + S_3 \mid \cos \theta \mid] \sin \theta d\theta d\varphi dt \end{array}\right\} \qquad (3)$$

5. **Calcul de l'intensité** — Pour intégrer l'équation (3) il faudrait connaître $I(\theta, \varphi)$ or c'est précisément l'inconnue qu'il s'agit de calculer.

Nous admettons pour l'intensité les deux hypothèses simples suivantes.

1. Elle est de révolution autour de la verticale (axe Oz) : $I(\theta, \varphi) = I(\theta)$.
2. Elle est continue et ne varie pas de façon brusque entre deux colatitudes voisines.

Si θ_i et θ_{i+1} sont deux angles zénithaux voisins, nous supposerons qu'entre θ_i et θ_{i+1} on a :

$$I(\theta) = C^{te} = I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right).$$

Moyennant ces hypothèses, on peut intégrer entre θ_i et θ_{i+1} en faisant sortir I de sous le signe d'intégration :

$$[N]_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} = I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} S \sin \theta d\theta = I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right) [H]_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \qquad (4)$$

avec : $$H = (S_1 + S_2)(2\theta - \sin 2\theta) + \pi S_3 \sin^2 \theta.$$

$[N]_{\theta_i}^{\theta_{i+1}}$ sera le nombre de points m_i images dans la représentation plane des directions des traces observées comprises entre les cercles concentriques de rayons :

$$\rho = \sin \theta_i \qquad \rho_{i+1} = \sin \theta_{i+1}.$$

$[H]_{\theta_i}^{\theta_{i+1}}$ est un élément géométrique qui s'exprime en cm².stérad.

Du fait que l'intensité est de révolution autour de la verticale, l'intégration de (3) par rapport à l'angle azimuthal φ au lieu de se faire entre 0 et 2π, peut se faire entre deux azimuths quelconques φ_1 et φ_2, à condition bien entendu de prendre pour N le nombre de traces compris entre ces deux azimuths. Cela permet de sélectionner, parmi les traces, celles qui sont peu inclinées par rapport au plan de la plaque $\beta < 15°$.

Elles présentent l'avantage d'être facilement détectables et les paramètres géométriques qui les caractérisent sont mieux définis, elles

ont enfin une grande chance de se terminer dans l'émulsion. Au lieu de (4), on aura pour l'intégration :

$$\left.\begin{aligned}[N]_{\theta_i \to \theta_{i+1}}^{\varphi_j \to \frac{\pi}{2}} &= I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right)\int_{\varphi_j}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \overline{S} \sin\theta d\theta \\ &= I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right)\left[\Big| S_1 \sin\varphi - S_2 \cos\varphi \Big|_{\varphi_j}^{\frac{\pi}{2}} \Big| \frac{\theta}{2} - \frac{\sin 2\theta}{4} \Big|_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \right. \\ &\left. + S_3\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_j\right) \Big| \frac{\sin^2\theta}{2} \Big|_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \right] = I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right)[Q]_{\theta_i \to \theta_{i+1}}^{\varphi_j \to \frac{\pi}{2}}\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

avec la convention $[Q]_{\theta_i \to \theta_{i+1}}^{\varphi_j \to \frac{\pi}{2}} = Q\left(\theta_{i+1}, \frac{\pi}{2}\right) - Q(\theta_i, \varphi_j)$ et où :

$$Q = (S_1 \sin\varphi - S_2 \cos\varphi)\left(\frac{\theta}{2} - \frac{\sin 2\theta}{4}\right) + S_3\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\frac{\sin^2\theta}{2}$$

Q s'exprime en cm².stéradian.

La subdivision du champ de la variable : angle zénithal en intervalles θ_i est arbitraire, mais la subdivision dans le champ de la variable azimuth φ_j ne l'est pas.

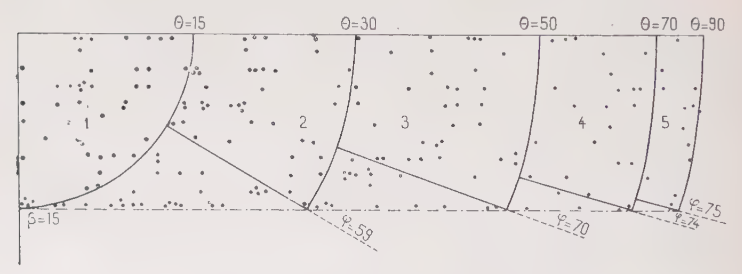


Fig. 4.

Entre θ_i et φ_j il y a en effet la relation :

$$\cos\varphi_j = \sin\beta / \sin\theta_i,$$

soit pour $\beta = 15°$: $\cos\varphi_j = 0{,}26/\sin\theta_i$ (fig. 4).

Cette approximation est d'autant meilleure que le nombre d'intervalles i est grand. Toutefois, pour un nombre donné de traces observées, on n'a pas intérêt à augmenter i outre mesure, car on réduit du même coup le nombre de traces dans chaque intervalle et les fluctuations statistiques peuvent alors être importantes.

6. Résultats expérimentaux. — Une plaque G5 a été exposée au Jungfraujoch à 3 500 m. d'altitude pendant une durée de 52 jours et placée au centre d'un volume de plexiglass.

Les conditions expérimentales d'absorption ont été arrêtées en vue de n'avoir dans le voisinage immédiat de la plaque que des absorbants ayant un Z voisin des noyaux de l'air. Ces conditions seront discutées au chapitre III. Ici seul nous intéresse le calcul des intensités directionnelles des particules isolées dont l'énergie n'excède pas 160 Mev pour un proton.

La partie dépouillée est un parallélépipède de dimensions :

$L = 2,25$ cm. ; $l = 0,0175$ cm. ; $h = 0,040$ cm.
$S_1 = 0,0392$ cm^2 ; $S_2 = 0,0007$ cm^2 ; $S_3 = 0,09$ cm^2.

L'application numérique dans la formule (5) conduit au tableau I.

TABLEAU I

Domaine	$[N]_{\theta_i \to \theta_{i+1}}^{\varphi j \to \frac{\pi}{2}}$	$[Q]_{\theta_i \to \theta_{i+1}}^{\varphi j \to \frac{\pi}{2}}$	$I\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right)$ cm^{-2}.sec^{-1}.stérad^{-1}
I { $\varphi j = 0°$; $\theta_i = 0°$; $\theta_{i+1} = 15°$ }	44	0,0187	$5,2.10^{-4}$
II { $\varphi j = 59°$; $\theta_i = 15°$; $\theta_{i+1} = 30°$ }	41	0,01875	$4,9.10^{-4}$
III { $\varphi j = 70°$; $\theta_i = 30°$; $\theta_{i+1} = 50°$ }	34	0,02282	$3,3.10^{-4}$
IV { $\varphi j = 74°$; $\theta_i = 50°$; $\theta_{i+1} = 70°$ }	21	0,01597	$2,9.10^{-4}$
V { $\varphi j = 75°$; $\theta_i = 70°$; $\theta_{i+1} = 90°$ }	12	0,00785	$3,4.10^{-4}$

CHAPITRE II

NATURE DES TRACES ISOLÉES

1. Remarque préliminaire. — Les plaques C2, C3, avec ou sans bore, n'étant pas sensibles aux électrons, les traces isolées que l'on y trouve sont nécessairement dues à des particules lourdes.

2. Noyaux légers. Alpha. — Les particules à charge $Z \geqslant 2$ (noyaux légers et alpha) laissent des traces dont la densité de granulation est assez forte : les grains d'Ag chevauchent et ne peuvent être comptés. De plus, cette densité reste pratiquement constante sur d'assez longs parcours. Leur différenciation des traces de protons est aisée sur une simple inspection.

En fait, à des altitudes inférieures à 4 500 m., les noyaux légers se rencontrent parfois dans des explosions nucléaires et, dans ce cas, ils ont des traces très courtes inférieures à 30 μ. Mais nous n'avons trouvé *aucune trace isolée* imputable à un noyau léger. Cela d'ailleurs s'explique aisément, car Bradt et Peters (1), qui les premiers ont découvert des traces de noyaux légers (Z allant jusque 30), ont dû expérimenter à des altitudes de l'ordre de 30 000 m. Le taux de décroissance de cette composante suit d'après ces auteurs la loi :

$$I = I_0 e^{-x/20}$$

où x s'exprime en g.cm^{-2}.

Quant aux traces alpha, si elles représentent une fraction importante des traces produites dans les étoiles, de l'ordre de 30 o/o environ, elles sont rares parmi les traces isolées de longueurs supérieures à 60 μ. La limite de 60 μ a été choisie de manière à éliminer toutes traces α de contamination locale dues à des impuretés radioactives.

Ainsi, dans une plaque exposée à 4 500 m. d'altitude près de l'équateur, sur 408 traces se terminant dans la gélatine, seules deux d'entre elles ont été identifiées d'une façon certaine comme étant des particules α.

3. Mésons. — Dans les plaques C2, C3, un méson laisse une trace fine qui subit de nombreux « scattering » à cause de la faible masse du méson. Si l'on examine cette trace en remontant à partir de sa fin, on voit que la densité de granulation décroît très rapidement en même temps que le scattering s'atténue. A 400 μ de sa fin, la densité de granulation est réduite de 50 o/o. A une distance de l'ordre de 1 200 ou 1 500 μ, les grains sont déjà trop espacés (4 μ environ) et sont noyés dans le voile parasite inhérent à toutes les plaques. La trace du méson peut être alors considérée comme échappant à la détection.

Comment reconnaître, une trace étant donnée, si elle représente un méson ou un proton ?

Si on a la fin de la trace, l'identification ne présente aucune difficulté, mais cette éventualité est plutôt rare.

Si la fin est hors de l'émulsion, c'est plutôt délicat mais l'examen de la courbe de granulation nous donne un moyen sûr pour l'identification.

Remarquons tout d'abord que dans une plaque de 250 μ d'épaisseur vierge, la longueur moyenne parcourue dans l'émulsion par *toutes* les particules qui ne s'y terminent pas a été évaluée à 600 μ environ.

Considérons à présent les courbes de granulation-parcours résiduel des protons et des mésons, rapportées aux mêmes axes.

Si a est la densité de granulation de la trace à identifier à sa sortie de l'émulsion, menons la parallèle à l'axe des parcours $\varpi = a$. Elle coupe les courbes de granulation des mesons et des protons respectivement aux points A d'abscisse l, et B d'abscisse $l.M/m$. Par conséquent, la granulation de cette trace à sa sortie peut être celle d'un méson à l μ de sa fin ou d'un proton à $l.M/m \sim 8l$ μ de sa fin.

Voyons maintenant la densité de notre trace à son entrée : elle est, soit $\varpi_m(600 + l)$ si c'est un méson, soit $\varpi_p(8l + 600)$ si c'est un proton.

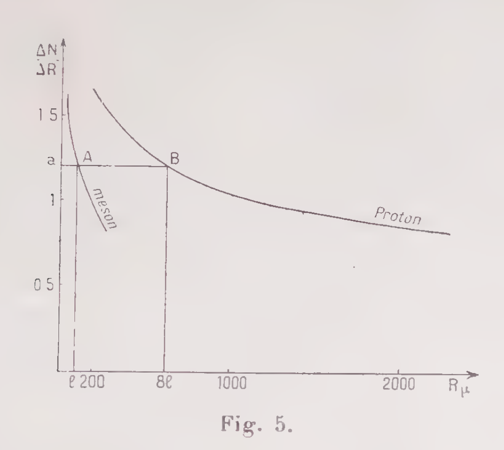


Fig. 5.

Le rapport $\frac{\varpi_m(l)}{\varpi_m(l + 600)}$ pour un méson varie entre 1,6 et 2,75 alors que le rapport $\frac{\varpi_p(8l)}{\varpi_p(8l + 600)}$ pour un proton varie entre 1,10 et 1,43.

Moyennant une mesure de la granulation aux deux extrémités d'une trace, on peut donc voir si elle correspond à un méson. L'erreur qui consiste à confondre un méson et un proton paraît très négligeable : nous l'avons évaluée au plus à 1 o/o.

Dans cette même plaque de l'équateur, une statistique portant sur un total de 396 traces quelconques donne 5 mésons seulement, soit un rapport de 1,25 o/o.

Toujours dans la même plaque, une seconde statistique où n'ont été retenues que les traces peu inclinées ($\varphi < 15°$) et *se terminant dans l'émulsion* donne 14 mésons sur un total de 408 traces.

Ce désaccord apparent s'explique de la manière suivante : dans le second cas, l'épaisseur moyenne d'émulsion à traverser est de l'ordre de 1 500 μ. Or, nous avons vu qu'un méson devient visible à 1 200 μ de sa fin. On voit donc que dans ce cas tous les mésons visibles se

terminent et comptent pour la statistique. Au contraire, un proton visible à 10 000 μ de sa fin n'a que peu de chances de se terminer et d'être pris en considération dans la statistique.

Nous retiendrons donc le rapport 1,25 o/o de mésons à l'ensemble des traces visibles.

Il peut paraître étonnant qu'on ait dans les traces isolées une si faible fraction de mésons, d'autant plus étonnant que l'on avait même un certain temps émis l'hypothèse que les traces isolées pouvaient n'être que des traces de mésons.

L'explication de ce fait vient de ce que les plaques photographiques ne sont sensibles qu'aux mésons d'énergie inférieure à 6 Mev, c'est-à-dire tout près de leur fin. Or, dans leur ensemble, les mésons cosmiques sont très énergiques, leur spectre s'étend jusqu'à plusieurs Bev. Ce que l'on voit dans les plaques n'en est qu'une fraction infime. Les protons au contraire sont détectés dans une bande beaucoup plus large d'énergie ($0 < E < 50$ Mev). Quoique l'on ne connaisse pas avec précision le spectre des protons, on sait qu'à nos altitudes il ne s'étend pas beaucoup vers les grandes énergies. Enfin, les protons, particules stables, ne sont pas diminués comme les mésons lents par décomposition spontanée en vol.

Essayons maintenant de préciser numériquement les considérations précédentes.

Rossi, dans *Cosmic Rays Phenomena* (2) évalue le nombre de mésons par sec. et par stérad s'arrêtant dans 1 g d'air à 3 500 m d'altitude, à :

$$i_{,} = 2 \,.\, 10^{-5}\ \mathrm{g}^{-1}\,.\,\mathrm{sec}^{-1}\,.\,\mathrm{stérad}^{-1}.$$

Or le parcours visible d'un méson dans la plaque est $\sim$ 1 200 μ, soit environ $R = 0{,}46$ g cm^{-2}.

A cette altitude l'intensité des mésons détectés devra donc être $I_m = 9{,}2 \,.\, 10^{-6}$ cm^{-2}.sec^{-1}.stérad^{-1}.

Evaluons à cette même altitude le nombre de protons.

Blackett (3) trouve au niveau de la mer que les protons lents forment à peu près 2 o/oo de l'ensemble de la radiation cosmique. Le chiffre admis aujourd'hui pour l'intensité totale est $1{,}14 \,.\, 10^{-2}$ cm^{-2}.sec^{-1}.stérad^{-1}, soit une intensité de protons au niveau de la mer $I_p = 2{,}3 \,.\, 10^{-5}$.

Comme la composante protonique varie à peu près avec un coefficient d'absorption apparent de 150 g.cm^{-2}, l'intensité de protons à 3 500 m est :

$$I_p(3\,500\ \mathrm{m}) = I_p(\mathrm{Om}) \times e^{\frac{1\,000-680}{150}} \sim 23 \,.\, 10^{-5}.$$

On voit donc que les mésons détectés seront bien moins nombreux que les protons, soit :

$$0{,}92/23 \sim 4\ \mathrm{o/o}$$

ce chiffre s'accorde bien avec notre évaluation expérimentale.

4. Deutérons. Tritons. — Théoriquement la méthode utilisée précédemment pour identifier les mésons peut aussi servir à distinguer les deutérons et les tritons. Malheureusement son application ici est beaucoup moins précise et ses renseignements sont peu sûrs. Si, en effet, on forme le rapport des densités de granulation à l'entrée et à la sortie d'une trace d'un deutéron ou d'un triton on voit qu'il varie dans d'étroites limites.

Les courbes des densités de granulation décroissent lentement avec le parcours résiduel croissant. Un intervalle moyen de 600 μ, très suffisant pour déceler un changement notable dans l'ionisation d'un méson, ne décèle ici que des variations faibles qui ne peuvent être tenues pour significatives, vu les variations locales parasites de granulation pouvant atteindre le même ordre de grandeur. Ces variations parasites peuvent provenir :

1° d'une fluctuation statistique du nombre de grains sur un faible tronçon de trace ;

2° d'une irrégularité locale dans le développement ;

3° d'un effacement d'un certain nombre de grains à quelque 10 μ de la surface de l'émulsion, quand la trace a une extrémité vers l'air, par suite de l'action de l'hyposulfite au cours du fixage.

Est-ce à dire que l'on ne pourra jamais distinguer d'un proton, un deutéron ou un triton ? Non. Il y a des cas favorables, par exemple quand la trace finit ou quand elle a une longueur relativement grande.

Heureusement, nous savons par d'autres méthodes que le nombre des deutérons et tritons n'est pas considérable ; sur les 408 traces finissantes considérées déjà, 6 ont été sûrement identifiées comme deutérons ou tritons.

5. Protons. — C'est en définitive de protons qu'est constituée la grande majorité des traces isolées. Nous aurons l'occasion dans les chapitres suivants d'étudier en détail toutes leurs propriétés : distribution directionnelle, distribution énergétique, origine.

Les plaques (C_2, C3) apparaissent ainsi comme un moyen approprié pour l'étude de la composante protonique lente en rayonnement cosmique. D'une part, elles sont insensibles à la radiation électronique ; de l'autre, elles ne détectent que les mésons ultra-lents $E < 6$ Mev, mésons par ailleurs bien reconnaissables. Dans la chambre de Wilson ces protons, très rares, étaient noyés dans un flot de mésons et d'électrons et les données numériques étaient toujours pauvres en ce qui les concerne.

Rochester et Bound (4) par exemple, utilisant au niveau de la mer une chambre de Wilson avec un dispositif anticoïncidence sélectionnant des particules de parcours entre 2 et 10 $g\,cm^{-2}$ obtinrent 8 protons certains et 4 douteux pour 372 heures d'opérations. L'avan

tage pour ce genre d'études, des plaques photographiques qui intègrent les événements pendant des mois, a à peine besoin d'être signalé.

Cas des plaques sensibles au minimum d'ionisation. — L'étude qui précède sur l'identification des particules n'est plus applicable, à première vue, aux plaques G5 sensibles au minimum d'ionisation. Dans ces plaques, en effet, les électrons et les mésons rapides apparaissent tous.

Le problème qui se pose est alors le suivant : peut-on profiter de la sensibilité accrue de la G5 sans diminuer d'une façon notable la sélectivité appropriée aux protons. Voici comment on pourra procéder :

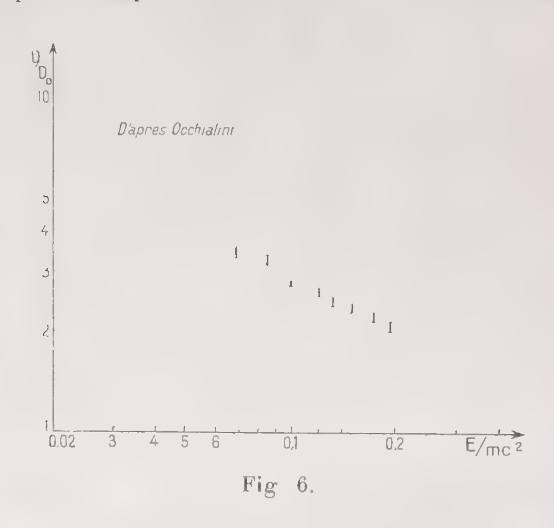


Fig 6.

La courbe (fig. 6) établie par Occhialini (5) pour les G5 $\left(\frac{D}{D_0}\right.$ fonction de $\frac{E}{mc^2}$ où D_0 est la granulation minimum) permet de déterminer les énergies E_m et E_p des mésons et des protons lorsqu'on se fixe une granulation D. Il est donc intéressant de choisir une valeur limite D_c (on se bornera aux traces présentant une granulation $\geqslant D_c$) telle que l'intensité des mésons d'énergie comprise entre O et E_m soit petite par rapport à l'intensité de l'ensemble des traces ainsi sélectionnées.

Nous avons choisi une granulation $D_c = 2,1$ fois la granulation minimum D_0 ce qui correspond à des énergies de 165 Mev pour un proton et 20 Mev pour un méson.

En principe, entre 0 et 20 Mev les mésons peuvent être identifiés par des mesures de scattering, mais cette méthode est longue. Nous n'avons pas fait cette identification vu que l'intensité différentielle

des mésons lents en fonction de l'altitude est une donnée expérimentale connue (voir par ex. fig. 7 d'après Rossi).

A la fin du chapitre premier nous avons calculé l'intensité de toutes les traces de granulation supérieure à D_c. Nous avons trouvé :

$$I_{totale} = 5,4 . 10^{-4} \text{ cm}^{-2} . \text{sec}^{-1} . \text{stérad}^{-1}.$$

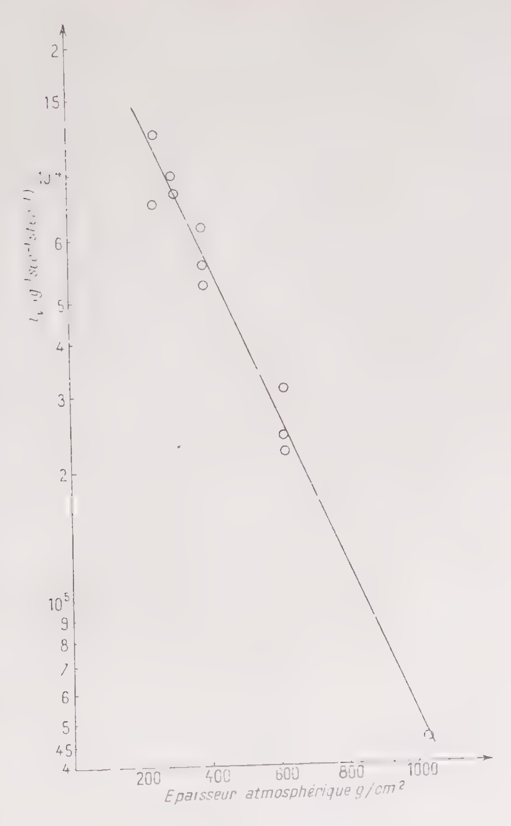


Fig. 7.

D'après la courbe (fig. 7) à 3 500 m (680 g.cm⁻²) :

$$i_v = 2 . 10^{-5} \text{ g}^{-1} . \text{sec}^{-1} . \text{stérad}^{-1}.$$

20 Mev correspondent à 4,56 g.cm⁻², d'où l'intensité des mésons verticaux entre 0 et 20 Mev est :

$$I_m = 9 . 10^{-5} \text{ cm}^{-2} . \text{sec}^{-1} . \text{stérad}^{-1} \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{I_m}{I_T} = \frac{1}{6} .$$

CHAPITRE III

RELATIONS ENTRE LES ÉTOILES NUCLÉAIRES ET LES TRACES ISOLÉES

1. Dès le début de l'emploi des émulsions photographiques pour l'étude des rayons cosmiques (1937), on s'est occupé des relations pouvant exister entre explosions nucléaires et traces isolées.

Le fait que le nombre de traces isolées varie avec l'altitude suivant une loi exponentielle et avec un coefficient d'absorption voisin de celui des étoiles, rendait naturelle l'explication simple suivante : « Les traces isolées sont des parties de branches d'étoiles dont le centre est en dehors — mais au voisinage — de l'émulsion ».

Bagge (6), se basant sur les travaux expérimentaux antérieurs à 1941, a tenté de montrer que les résultats relatifs aux traces isolées étaient compatibles avec l'hypothèse précédente. Mais on peut à présent se rendre compte que les calculs de Bagge (6) étaient basés sur des chiffres qui ne peuvent être considérés comme significatifs. Le spectre d'énergies de branches d'étoiles, le nombre d'étoiles par centimètre cube et le nombre de traces isolées par centimètre carré sont, du fait des émulsions peu sensibles de l'époque, évalués très grossièrement.

Perkins (7) (1947) utilisant les nouvelles plaques Ilford affirmait de nouveau que, compte tenu de la distribution des parcours résiduels des branches d'étoiles et du nombre moyen de branches par étoile, il pouvait retrouver par le calcul le rapport expérimental entre traces isolées et étoiles dans une plaque donnée.

Cependant (1948) Sir George Thomson (8) reconnaissait que, dans les plaques de Perkins, le nombre de traces isolées était grandement sous-estimé. D'après leur nouvelle estimation, les étoiles créées au voisinage de l'émulsion ne pouvaient rendre compte que de 10 o/o de l'ensemble des traces isolées visibles.

D'autre part, les études préliminaires faites au laboratoire du professeur Morand par Edmont (9) et Viovy (10), indiquaient également que les traces isolées étaient trop nombreuses pour être expliquées par des étoiles d'évaporation nucléaire et avaient une répartition d'intensité spatiale incompatible avec cette origine.

Devant la disparité de tels résultats il était important, avant de faire une étude complète de traces isolées, d'établir d'une façon précise le spectre d'énergie (ou de parcours) des branches d'étoiles.

2. Spectre d'énergie des branches d'étoiles. — A. — Perkins (11) (1948) a déterminé ce spectre en retenant les étoiles ayant au moins

une branche *longue et finissant* dans l'émulsion. Une telle branche permet de construire une courbe de densité de granulation en fonction du parcours résiduel et servir par suite à estimer l'énergie des traces qui sortent de l'émulsion. Ce procédé a l'avantage d'éviter la difficulté que l'on aurait en comparant les densités de granulation de deux traces produites à des moments différents, difficulté résultant de l'atténuation inégale des deux traces (fading). Par contre, il est long puisqu'il nécessite l'établissement de la courbe $\varpi = f(R)$ pour chaque étoile.

Cependant des objections peuvent être adressées à cette méthode :

a) Les étoiles ayant à la fois une branche longue et finissante sont peu nombreuses ; Perkins en trouva seulement *15*. On conçoit que ses données soient entachées de grandes erreurs statistiques. D'autre part, se limiter à ce genre d'étoiles revient à faire une sélection arbitraire, et l'extension des résultats qui lui correspondent, à l'ensemble des étoiles, n'est pas justifiable *a priori*. En fait, ces étoiles sont en moyenne plus énergiques que l'ensemble des étoiles d'évaporation, et le spectre de Perkins apparaît déplacé vers les grandes énergies.

b) Une autre source importante d'erreurs est liée au principe même de l'évaluation des énergies (ou des parcours) au moyen de la granulation. L'erreur purement statistique sur la densité de granulation se traduit par une erreur plus ou moins importante sur l'énergie suivant que la trace qui sort de l'émulsion a un plus ou moins grand parcours residuel. Ainsi une erreur absolue de 5 g sur la densité de granulation entraîne une erreur de 0,75 Mev ou de 1,5 Mev suivant que le parcours résiduel est de 200 μ ou de 1 500 μ.

B. — Cortini (12) (1949) a refait ce spectre sur 4 000 étoiles, utilisant une méthode toute différente de celle de Perkins. Il mesure la longueur des *projections* de toutes les branches d'étoiles se terminant dans l'émulsion. De la distribution ainsi obtenue il passe au spectre des *longueurs vraies de toutes les branches* (finissantes ou non) moyennant certaines considérations géométriques et l'hypothèse de l'isotropie des branches d'étoiles (évaporation).

Ce passage se fait en résolvant par approximation une équation integrale.

Malheureusement, et c'est là que cette méthode prête le flanc à la critique, le développement en série utilisé cesse d'être valable pour des parcours supérieurs à 300 μ. Cortini raccorde la première branche du spectre ainsi obtenue à une autre valable pour de très grands parcours. Les branches d'étoiles ayant des longueurs de l'ordre de 300 μ et plus ne sont pas en nombre négligeable et le raccord par une droite à cet endroit du spectre est un point faible de la méthode (fig. 8).

C. — Nous proposons pour l'évaluation du spectre énergétique des branches d'étoiles une méthode ayant, comme celle de Cortini, l'avan-

tage d'être basée sur des mesures de parcours et non sur une estimation de densité de granulation. Mais en plus, elle est plus simple et évite les inconvénients déjà signalés des autres méthodes.

Supposons connu le spectre des longueurs des branches d'étoiles. Soit $F(R)dR$ ce spectre. Nous le supposons normalisé, c'est-à-dire que :

$$\int_0^\infty F(R)dR = 1$$

appelons : n le nombre d'étoiles par cm^3 de l'émulsion considérée,

ν le nombre moyen de branches par étoile.

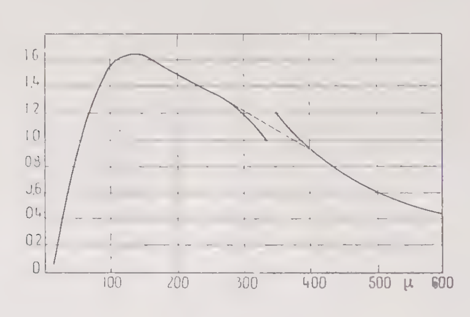


Fig. 8.

Dans un volume dv le nombre de branches dont la longueur est comprise entre R et $R + dR$ est $n\nu dv F(R)dR$. De ce nombre seule une fraction finit dans l'émulsion. Appelons p la probabilité pour qu'une branche de longueur comprise entre R et $R + dR$ finisse dans l'émulsion, la quantité :

$$\varphi(R)dR = n\nu F(R)dR \int\int\int p dv \tag{6}$$

représente le spectre de longueurs des traces se terminant dans l'émulsion.

Or $\varphi(R)dR$ peut être mesuré expérimentalement. Il suffira de collecter toutes les branches finissantes d'étoiles et de mesurer la longueur vraie de chacune d'elles.

D'après les notations du chapitre premier, on a : $R = \frac{l}{\cos\beta}$ où l est la mesure de la projection de la branche et β l'angle que fait cette projection avec le plan de la plaque.

Dans la plaque de l'équateur, utilisée précédemment pour l'étude des traces isolées, nous avons obtenu 170 étoiles, ce qui correspond à la densité normale de 10,9 étoiles $\times$ cm^{-3} $\times$ $jour^{-1}$. Nous n'avons tenu

compte que des protons qui se terminent et qui donnent la répartition des longueurs suivantes (fig. 9) :

Longueurs en μ	Etoiles ≦ 6 br.	Etoiles > 6 br.	Toutes les étoiles
0- 20	44	10	54
20- 50	18	7	25
50- 100	22	5	27
100- 150	28	5	33
150- 200	12	6	18
200- 250	13	1	14
250- 300	10	3	13
300- 350	9	1	10
350- 400	9	5	14
400- 450	5	2	7
450- 500	2	2	4
500- 550	4	3	7
550- 600	1		1
600- 650	3		3
650- 700	1		1
700- 750			
750- 800			
800- 850			
850- 900			
900- 950	2		2
950-1 000	1	1	2
> 1 000	6	3	9

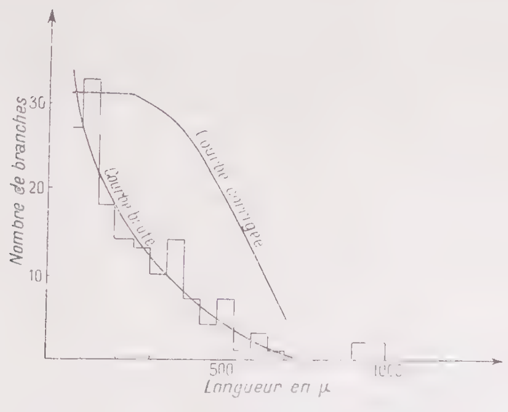


Fig. 9.

Mais ce qui nous intéresse le plus c'est d'avoir $F(R)dR$, c'est-à-dire le spectre des longueurs vraies de toutes les branches d'étoiles finissantes ou non. Pour cela, il est indispensable de connaître p. Si l'on

admet l'hypothèse de l'isotropie des branches, p est alors une probabilité géométrique et calculable de façon simple.

1er cas : $R > h$, h est l'épaisseur de l'émulsion vierge.

Quelle que soit la position de l'élément de volume dv dans l'émulsion, la sphère Σ centrée sur dv et de rayon R coupe le parallélépipède d'émulsion suivant une zone de hauteur h. Les seules particules s'échappant de dv et se terminant dans l'émulsion sont celles qui sont contenues à l'intérieur de la zone de la sphère. La probabilité p est alors :

$$p = \frac{\text{surface de la zone}}{\text{surface de la sphère}} = \frac{2\pi Rh}{4\pi R^2} = \frac{h}{2R}.$$

Le spectre est alors :

$$\begin{aligned}\varphi(R)dR &= \frac{n\nu h}{2R} F(R)dR \int\int\int dxdydz \\ &= \frac{n\nu h}{2R} F(R)dR 4 \int_0^{\frac{L}{2}-R} dx \int_0^{\frac{l}{2}-R} dy \int_0^h dz \\ &= \frac{n\nu h^2}{2R}(L-2R)(l-2R)F(R)dR\end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{F(R)dR = G_1(R)\varphi(R)dR} \qquad (7\text{-I})$$

2e cas : $h/2 < R < h$.

D'après la figure 10-2, on a :

$$\overline{HA} = \overline{A'H'} = R$$
$$\overline{HA} > \overline{HO}.$$

Quand l'élément de volume dv est compris entre H et $A'(O < z < h - R)$, la sphère Σ est coupée suivant une calotte de hauteur $R + z$. La probabilité p est dans ce cas $p = (R + z)/2R$ (fig. 10-1).

Au contraire quand l'élément de volume dv est entre H' et $O(h - R < z < h/2)$, la sphère Σ est de nouveau coupée suivant une zone de hauteur h. La probabilité p est : $p = h/2R$.

La relation (6) devient pour ce second cas :

$$\begin{aligned}\varphi(R)dR &= n\nu F(R)dR 4 \int_0^{\frac{L}{2}-R} dx \int_0^{\frac{l}{2}-R} dy \left[2\int_0^{h-R} \frac{R+z}{2R} dz + 2\int_{h-R}^{h/2} \frac{h}{2R} dz\right] \\ &= \frac{n\nu}{2}(L-2R)(l-2R)(2h-R) . F(R)dR\end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{F(R)dR = G_2(R)\varphi(R)dR} \qquad (7\text{-II})$$

avec : $1/G_2 = (n\nu/2)(L-2R)(l-2R)(2h-R)$.

3e cas : $R < h/2$.

D'après la figure (10-3), on a :

$$\overline{HA} = \overline{A'H'} = R$$
$$\overline{HA} < \overline{HO}.$$

Quand l'élément de volume dv est compris entre H et A$(O < z < R)$, la sphère Σ est coupée suivant une calotte de hauteur $R + z$, d'où $p = (R + z)/2R$.

Au contraire, quand dv est compris entre A et O$(R < z < h/2)$ la sphère Σ est tout entière à l'intérieur de l'émulsion ; toutes les branches s'y terminent : $p = 1$ (fig. 10).

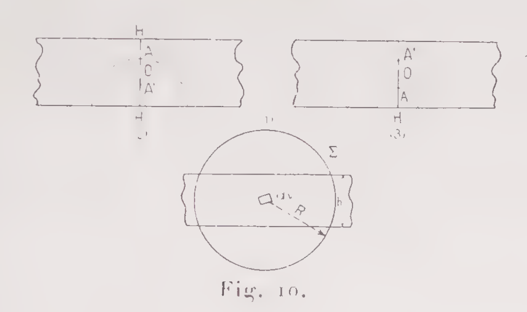


Fig. 10.

L'équation (6) s'écrit pour ce 3e cas :

$$\varphi(R)dR = n\nu F(R)dR\,4\int_0^{\frac{L}{2}-R} dx \int_0^{\frac{l}{2}-R} dy \left[2\int_0^R \frac{R+z}{2R}\,dz + 2\int_R^{\frac{h}{2}} dz\right]$$
$$= \frac{n\nu}{2}(L - 2R)(l - 2R)(2h - R)F(R)dR.$$

On trouve la même expression que pour le 2e cas :

$$\boxed{F(R)dR = G_2(R)\varphi(R)dR} \qquad (7\text{-II})$$

On remarquera que les deux derniers cas donnent un résultat analogue. En résumé :

$$F(R)dR = G_1(R)\varphi(R)dR \qquad R > h$$
$$F(R)dR = G_2(R)\varphi(R)dR \qquad R < h$$

avec :

$$\frac{1}{G_1} = \frac{n\nu h^2}{2R}(L - 2R)(l - 2R) \sim (n\nu hLl).h/2R$$
$$\frac{1}{G_2} = \frac{n\nu}{2}(L - 2R)(l - 2R)(2h - R) \sim (n\nu hLl)\frac{(2h - R)}{2h}.$$

Ainsi à partir de la courbe expérimentale (fig. 9), on peut au moyen des relations (7) avoir la courbe représentant le spectre des longueurs des branches d'étoiles cherché (fig. 9).

Remarque. — Nous avons admis dans ce qui précède l'hypothèse de l'isotropie des branches d'étoiles. Si cette hypothèse n'était pas réalisée, on devrait s'attendre à ce que le nombre de branches se dirigeant vers le bas soit plus grand que celui des branches se dirigeant vers le haut.

Comme les plaques étaient exposées verticalement, un tel effet devrait apparaître nettement. Pour les 170 étoiles étudiées, la répartition des directions des branches est la suivante :

	Haut	Bas
Finissantes	112	128
Finissantes ou non	152	196

On voit d'après ce tableau que l'effet haut-bas est bien faible. L'hypothèse de l'isotropie semble justifiée.

3. Nombre de traces isolées imputables à des branches d'étoiles d'évaporation. — Proposons-nous de calculer le nombre de traces isolées dues à des branches d'étoiles au voisinage de la plaque.

Nous supposerons la plaque plongée dans un milieu ayant la même densité que l'émulsion, le même pouvoir d'arrêt, et d'épaisseur largement supérieure au parcours maximum d'une branche d'étoile d'évaporation : on peut prendre $R_{max} = 3\,000\ \mu$.

Il est évident que toutes les étoiles situées en dehors de ce volume ne fournissent pas de traces arrivant à l'émulsion. Quant aux étoiles formées à l'intérieur de ce volume, toutes leurs branches n'arrivent pas.

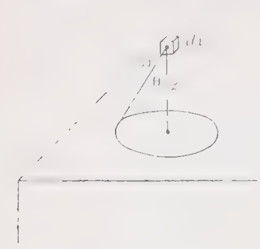


Fig. 11.

En appelant toujours :

n le nombre d'étoiles par centimètre cube,

ν le nombre moyen de branches par étoile,

dans un élément dv de volume du milieu extérieur considéré, il se forme $n\nu dv$ traces en tout. Celles qui ont une longueur comprise entre R et $R + dR$ sont $n\nu dv F(R) dR$.

Parmi celles-ci, celles qui atteignent l'émulsion avec un parcours résiduel supérieur à 60 μ sont celles qui s'échappent dans un cône de demi-angle :

$$\theta = \arc\cos \frac{z}{R - 60}$$

c'est-à-dire :

$$n\nu F(R) dR dv \frac{1}{2}\left(1 - \frac{z}{R - 60}\right)$$

c'est la contribution de l'élément dv (fig. 11).

Intégrons, il vient :

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{N} &= \text{nombre total des traces} \\ &= \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int n\nu \mathrm{F(R)}d\mathrm{R}dxdy\,\frac{1}{2}\left(1 - \frac{z}{\mathrm{R}-60}\right)dz \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Montrons que n et ν peuvent être considérés comme constants pour $0 < \mathrm{R} < \mathrm{R}_{\max} = 3\,000\ \mu$.

En effet, 3 mm d'émulsion correspondent à 1,16 g./cm². Comme la composante de production des étoiles varie suivant $\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 e^{-\frac{x}{150}}$, il en résulte que l'erreur relative sur n, $\frac{\Delta n}{n} = \frac{-\Delta x}{150} \sim 0{,}8$ o/o, ce qui est parfaitement négligeable.

La constance de ν découle de ce qu'un absorbant aussi léger que 1,16 g cm² change très peu le spectre énergétique de la composante créatrice des étoiles et par suite l'énergie moyenne laissée au noyau.

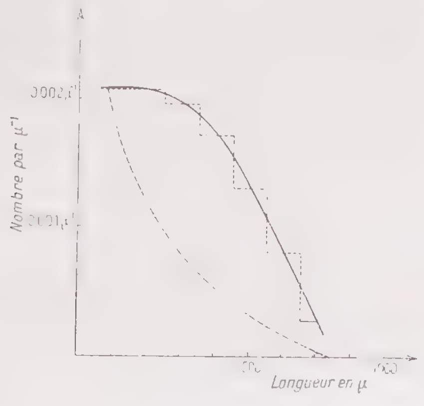


Fig. 12.

Faisons sortir n et ν de sous le signe $\int$ et intégrons, il vient :

$$\mathrm{N} = n\nu \mathrm{L}l \int_0^{\mathrm{R}_m} \mathrm{F(R)}d\mathrm{R} \int_0^{\mathrm{R}-60} \frac{1}{2}\left(1 - \frac{z}{\mathrm{R}-60}\right)dz$$

$$= \frac{n\nu \mathrm{L}l}{4}\left[\int_0^{\mathrm{R}_m} \mathrm{RF(R)}d\mathrm{R} - 60\int_0^{\mathrm{R}_m} \mathrm{F(R)}d\mathrm{R}\right].$$

Comme nous avons normalisé le spectre :

$$\int_0^{\mathrm{R}_m} \mathrm{F(R)}d\mathrm{R} = 1$$

reste à calculer la première intégrale.

Nous allons utiliser pour le spectre $F(R)dR$ le diagramme expérimental en palier de la figure 12.

$$\int_0^{R_m} RF(R)dR = \int_0^{R_1} A_1 R dR + \int_{R_1}^{R_2} A_2 R dR + \ldots + \int_{R_{m-1}}^{R_m} A_m R dR$$
$$= \frac{1}{2} \frac{\Sigma A_{i+1}(R_{i+1}^2 - R_i^2)}{\Sigma A_{i+1}(R_{i+1} - R_i)} = 273 \ \mu.$$

Jusqu'ici nous avons tenu compte des branches d'étoiles qui entrent dans l'émulsion par une *seule* face.

Tenant compte des 6 faces, il vient :

$$N = \frac{n\nu}{2}(Ll + Lh + lh)\rho \qquad (9)$$

avec :

$$\rho = (273 - 60) = 213 \ \mu.$$

Remarque. — Si l'on ne tient compte que des traces peu inclinées ($\beta < 15^\circ$), l'équation (8) change ainsi que les limites d'intégration et devient :

$$N = n\nu Ll \int_0^{R_m} F(R)dR \int_0^{(R-60)\cos 75^\circ} \frac{1}{2}\left[\left(1 - \frac{z}{R-60}\right) - (1 - \cos 75^\circ)\right] dz \qquad (10)$$

et donne finalement :

$$N = \frac{n\nu}{2}(Ll + Lh + lh)\frac{\rho}{16}. \qquad (11)$$

Cas où l'absorbant diffère de l'émulsion. — Dans le raisonnement précédent, on a supposé que la plaque était plongée dans un absorbant identique à l'émulsion. Les valeurs de n et de ρ dans les formules (9) et (11) sont, par suite, relatives à l'émulsion. En général la plaque est entourée d'un absorbant différent : il est nécessaire de calculer les valeurs de n et de ρ correspondantes. Nous allons esquisser ce calcul dans un cas expérimental que nous utiliserons par la suite. L'absorbant est du plexiglass, composé plastique où entrent principalement (C, O). D'après la formule de définition du parcours on a :

$$R_p(NZ)_p = R_e(NZ)_e$$

où R_p et R_e sont les parcours, pour une même particule, dans le plexiglass et dans l'émulsion. (NZ) est le nombre d'électrons par centimètre cube. On voit d'ailleurs que l'on a en général :

$$(NZ) = \mathcal{L}\sum_i\left(\frac{d_i}{A_i} Z_i\right) \qquad (12)$$

où $\mathcal{L}$ est le nombre d'Avogadro,

d_i la densité partielle d'un élément constitutif de l'absorbant,

Z_i, A_i sont respectivement la charge et le nombre de masse de cet élément.

Pour l'émulsion et le plexiglass on trouve :

$$(NZ)_e = 1{,}76 . \mathcal{L} = 10{,}66 . 10^{23} \text{ électrons/cm}^3$$
$$(NZ)_p = 0{,}6 \ . \mathcal{L} = \ 3{,}64 . 10^{23} \text{ électrons/cm}^3$$

d'où :

$$\rho_p = 2{,}93 \rho_e.$$

Trouvons maintenant une relation entre les densités d'étoiles par centimètre cube, n_e et n_p. Dans une plaque Ilford, il y a environ 24 o/o d'atomes lourds brome et argent, 40 o/o d'atomes d'hydrogène et 36 o/o d'atomes légers (C, O, N).

En admettant que les petites étoiles < 6 branches sont toutes dues à des atomes légers (C, O, N) — hypothèse certainement incorrecte, mais donnant l'ordre de grandeur — on aura :

$$\frac{n_p}{n_e} = \frac{\text{nombre d'atomes (C, O, N) dans le plexiglass}}{\text{nombre d'atomes (C, O, N) dans l'émulsion}}$$
$$= 1{,}8$$
$$n_p = 1{,}8 . n_e.$$

Il en résulte que :

$$n_p \rho_p = 5{,}6 n_e \rho_e. \qquad (13)$$

Données expérimentales. — 1. *Plaque G5.* — Exposée 52 jours au Jungfraujoch (3 500 m.), entourée de plexiglass. Bandes dépouillées de dimensions $L = 22{,}5$ mm., $l = 0{,}175$ mm., $h = 0{,}4$ mm.

Pour les étoiles < 6 branches :

$$n = 16 \text{ étoiles/cm}^3\text{/jour} \qquad \nu = 3{,}7.$$

Les traces retenues étaient peu inclinées ($\beta < 15°$) et au nombre de 200.

Appliquons ici la formule (11) pour avoir la contribution des étoiles :

$$N = 5{,}6 . \frac{n_e \nu}{2} (Ll + lh + Lh) \frac{213 \ \mu}{16} \times 52$$
$$= 1{,}5 \text{ traces}$$

soit 0,75 o/o de l'ensemble des traces.

2. *Plaque C3.* — Exposée 59 jours à l'équateur (4 500 m.) ; entourée d'aluminium. Bandes dépouillées de dimensions $L = 10$ mm., $l = 4$ mm., $h = 0{,}25$ mm.

Pour les étoiles à < 6 branches on a :

$$n = 8{,}5 \text{ cm}^{-3}\text{/jour}$$
$$\nu = 3{,}7.$$

On a pris toutes les traces : 396.

Par la formule (12) on montre, comme précédemment, que :

$$(NZ)_{Al} = 1{,}29 . \mathcal{L} = 7{,}8 . 10^{23} \text{ électrons/cm}^3$$
$$\rho_{Al} = 1{,}4 \rho_e.$$

Quant à la densité n_{Al} d'étoiles/cm³ dans l'aluminium, on n'a aucun moyen de la calculer, mais elle est certainement de l'ordre de grandeur de n_e.

Nous pouvons prendre : $n_{Al} = n_e$.

D'où : $$(n.\rho)_{Al} = 1,4(n\rho)_e. \quad (14)$$

La contribution des étoiles est donnée cette fois par (9) et (14) :

$$N = 1,4 \times 8,5 \times 3,7 \times [0,435 \times 0,01065] \times 59$$
$$= 13,2$$

soit 3,3 o/o de l'ensemble des traces.

4. Spectre d'énergie des traces isolées en provenance des étoiles d'évaporation. — Soit $d\sigma$ un élément de la surface de l'émulsion, il reçoit certaines branches d'étoiles formées dans une sphère de rayon $R_m = 3\,000\ \mu$. Comment se répartit l'énergie de ces traces ?

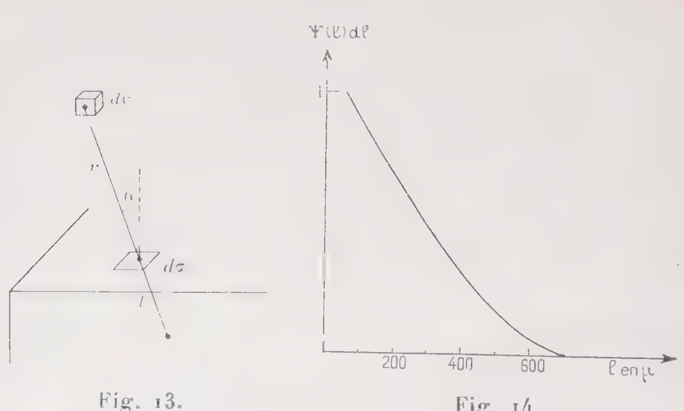


Fig. 13. Fig. 14.

Un élément de volume dv pris dans la sphère à une distance r du centre de $d\sigma$ et faisant un angle θ avec la normale à $d\sigma$ produit : $n\nu dv$ branches en tout (fig. 13).

Or les traces qui passent par $d\sigma$ avec un parcours résiduel compris entre l et $l + dl$ doivent avoir au départ de dv un parcours résiduel compris entre $(r + l)$ et $(r + l + dl)$. Le nombre de branches d'étoiles dans dv qui ont ce parcours est :

$$n\nu dv F(r + l)dl.$$

De ceux-ci, la fraction qui arrive à $d\sigma$ est :

$$n\nu dv F(r + l)dl \frac{d\sigma \cos\theta}{4\pi r^2}.$$

Si l'on intègre sur tout le volume de la sphère, on obtient :

$$\Psi(l)dl = dl \int\int\int n\nu \frac{F(r+l)}{4\pi r^2} d\sigma \cos\theta r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr \qquad (15)$$

$\Psi(l)dl$ représente le spectre énergétique, exprimé en parcours, des traces isolées imputables à des étoiles.

On a démontré (§ 3) que n et ν pouvaient être considérés comme constants, d'où :

$$\Psi(l)dl \doteq \frac{n\nu}{2} d\sigma dl \int_0^R F(r+l)dr. \qquad (16)$$

Nous avons déterminé le spectre des parcours $F(R)dR$ des branches d'étoiles. Nous en déduisons par intégration graphique :

$$\int_{60}^{R_m} F(r+l)dr \text{ et par suite } \Psi(l)dl \text{ (fig. 14).}$$

CHAPITRE IV

DISTRIBUTIONS ANGULAIRE ET ÉNERGÉTIQUE DES TRACES ISOLÉES

Nous avons vu que les étoiles d'évaporation ne peuvent rendre compte que d'une fraction faible des traces isolées. Nous sommes donc conduits d'un point de vue phénoménologique à considérer ces traces isolées comme une composante cosmique caractérisée à une altitude donnée par une distribution énergétique et angulaire qu'il s'agit de déterminer.

Nous appellerons $J(R, \theta, \varphi)dR$, le nombre de particules par centimètre carré, par seconde, par stéradian, dans la direction (θ, φ) et ayant un parcours résiduel compris entre R et $R + dR$.

Autour de cette direction et dans un élément d'angle solide $d\Omega$, il y aura :

$J(R, \theta, \varphi)dRd\Omega$ particules par centimètre carré, par seconde, par stéradian.

Le nombre de particules reçues par l'émulsion sera manifestement :

$$\int_R \int_{\theta,\varphi} J(R, \theta, \varphi)dRd\Omega . \overline{S}(\theta, \varphi)$$

où $\overline{S}(\theta, \varphi)$ est la surface apparente du volume de l'émulsion relativement à la direction (θ, φ).

Malheureusement, les particules ayant un parcours compris entre R et $R + dR$ n'ont pas toutes la possibilité de se terminer dans l'émulsion. Pour situer leur passage dans l'émulsion sur leur parcours rési-

duel, nous serions amenés à utiliser la granulation. Or, nous ne voulons en aucun cas recourir à ce procédé d'estimation. C'est pourquoi nous allons nous proposer de *déterminer la fraction du volume de l'émulsion pour laquelle toutes les particules parallèles à une direction donnée* $\vec{\Delta}$ *et ayant un parcours résiduel compris entre* R *et* R + dR *finissent bien dans l'émulsion.*

Nous l'appellerons : « volume effectif d'émulsion relatif à un parcours R et une direction (θ, φ) » et nous le désignerons par $\Sigma(R, \theta, \varphi)$. La surface apparente de ce volume effectif est, par définition, la surface apparente effective.

Remarquons que, quelle que soit la forme de l'émulsion, $\Sigma(R, \theta, \varphi)$ est une fonction décroissante de R et que pour une direction donnée :

$$\overline{\lim}.\Sigma(R, \theta, \varphi) = \overline{\lim}._{R\to 0}\Sigma(R, \theta, \varphi) = \overline{S}(\theta, \varphi).$$

Avec cette définition, le nombre de traces finissant dans l'émulsion et ayant une longueur comprise entre R et R + dR venant dans un élément d'angle solide $d\Omega$ et autour d'une direction donnée (θ, φ) est :

$$dN = J(R, \theta, \varphi)\Sigma(R, \theta, \varphi)dR d\Omega. \tag{17}$$

La formule précédente est valable quelle que soit la forme de l'émulsion. On voit qu'il y a, d'une part, un terme « cosmique » qui définit la composante des traces isolées à une altitude donnée et, de l'autre, un terme géométrique dépendant uniquement de la forme et des dimensions de l'émulsion.

Calcul de la surface effective $\Sigma(R, \theta, \varphi)$ dans le cas d'un parallélépipède d'émulsion. — Dans le cas qui nous concerne, l'émulsion est supportée par une plaque de verre et a la forme d'un parallélépipède. L'épaisseur est de 100, 200, 400 μ tandis que les autres dimensions sont de l'ordre du centimètre : 2,5 × 7,5. Nous allons calculer $\Sigma(R, \theta, \varphi)$ dans le cas du parallélépipède.

Soit un parallélépipède ABCDA'B'C'D' rapporté au système d'axes Ox, Oy, Oz ; soit $\vec{\Delta}(\theta, \varphi)$ la direction donnée par ses cosinus directeurs (fig. 15) :

$$\sin\theta\cos\varphi \qquad \sin\theta\sin\varphi \qquad \cos\theta.$$

Si l'on mène par les arêtes CD, BB', DD', A'B' des plans parallèles à $\vec{\Delta}$, on obtient un prisme intérieur B'EFGDHIJ. Le restant du parallélépipède peut alors être décomposé en 4 troncs de prismes triangulaires et 4 tétraèdres aux sommets A, A', C, C'.

Ceci posé, cherchons comment varie le volume effectif pour une direction $\overrightarrow{\Delta}$ donnée quand le parcours résiduel décroît de l'infini à o.

Nous remarquons immédiatement que le parcours maximum d'émulsion dans la direction $\overrightarrow{\Delta}$ est égal à :

$$B'E = \lambda = h_l \sin \theta . \cos \varphi .$$

Pour : $R > \lambda$, le volume effectif d'émulsion est nul,
$R = \lambda$, le volume effectif se réduit au prisme intérieur,
$O < R < \lambda$, le volume effectif comprend nécessairement le prisme intérieur auquel s'ajoutent des contributions des 8 solides périphériques.

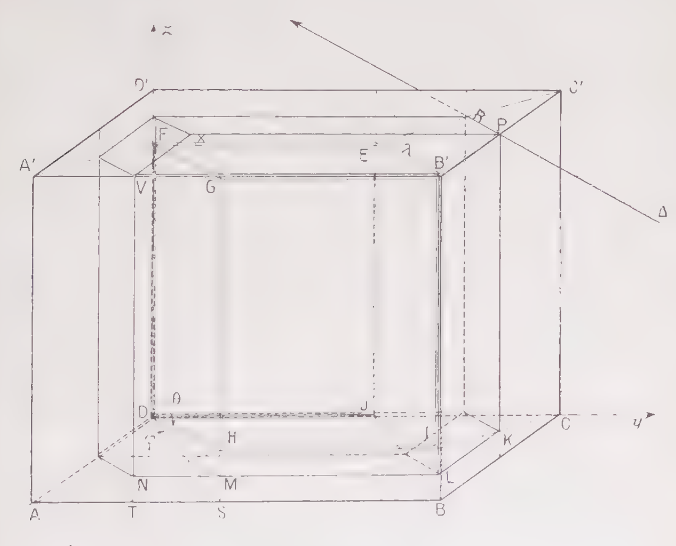


Fig. 15.

Il est remarquable que la fraction effective de chacun des solides périphériques est séparée du restant du solide par un plan parallèle à la direction $\overrightarrow{\Delta}$.

Tous ces plans se raccordent pour former le volume effectif total du parallélépipède qui est un dodécaèdre ayant six faces parallèles à la direction $\overrightarrow{\Delta}$ et six autres appartenant aux six faces du parallépépipède (fig. 16).

La surface apparente de ce dodécaèdre relativement à $\vec{\Delta}$ est par définition :

$$\left.\begin{aligned}\Sigma(R, \theta, \varphi) = \text{aire } B'LNV \sin\theta \cos\varphi \\ + \text{aire } B'LKP \sin\theta \sin\varphi + \text{aire } B'VXP \cos\theta\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

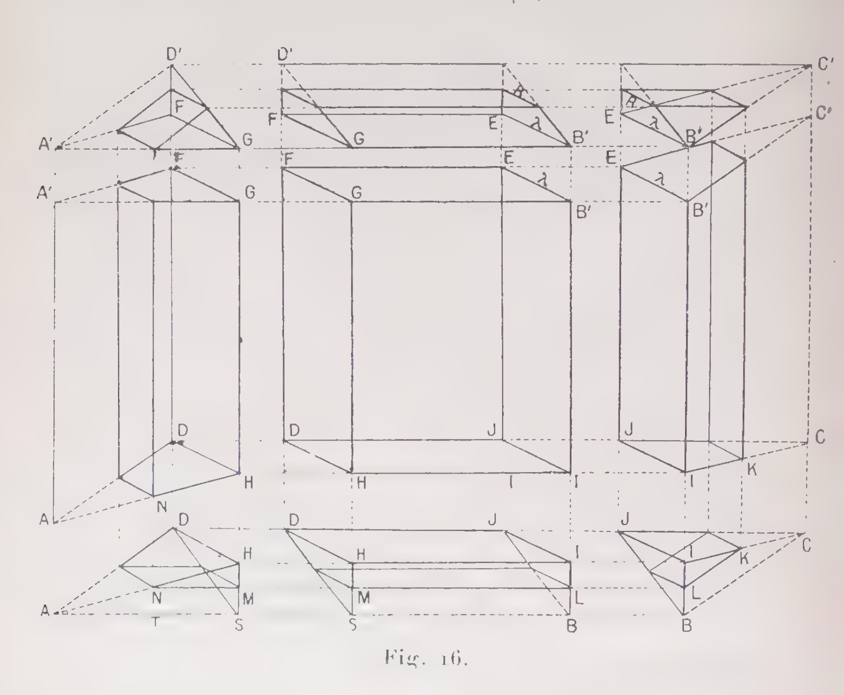


Fig. 16.

Les trois faces utiles pour le calcul étant des rectangles n'exigent que le calcul de trois longueurs que donnent aisément des considérations de triangles semblables :

$$B'L = l - BL, \qquad \text{or :} \qquad \frac{BL}{BI} = \frac{R}{\lambda} = \frac{R \sin\theta \cos\varphi}{h}$$

$$B'L = l - \frac{R}{h} \sin\theta \cos\varphi \times BI.$$

Comme BI est obtenu analytiquement $= \dfrac{h \cos\theta}{\sin\theta \cos\varphi}$ d'où :

$$\boxed{B'L = l - R\cos\theta}$$

De même :

$$\frac{\mathrm{LK}}{\mathrm{BC}} = \frac{\mathrm{IL}}{\mathrm{BI}} = \frac{\mathrm{IB} - \mathrm{BL}}{\mathrm{BI}} = 1 - \frac{\mathrm{BL}}{\mathrm{IB}} = 1 - \frac{\mathrm{R}}{\lambda}$$

$$\mathrm{LK} = h\left(1 - \frac{\mathrm{R} \sin\theta \cos\varphi}{h}\right) = \boxed{h - \mathrm{R} \sin\theta \cos\varphi = \mathrm{LK}}$$

Enfin : $\mathrm{LN} = \mathrm{BT} = \mathrm{BA} - \mathrm{TA} = \mathrm{L} - \mathrm{TA}.$

Or : $$\frac{\mathrm{SA}}{\mathrm{MN}} = \frac{\mathrm{IB}}{\mathrm{IL}} = \frac{\lambda}{\lambda - \mathrm{R}}$$

d'où : $$\frac{\mathrm{SA} - \mathrm{MN}}{\mathrm{SA}} = \frac{\mathrm{TA}}{\mathrm{SA}} = \frac{\mathrm{R}}{\lambda} \qquad \mathrm{TA} = \mathrm{SA}\,\frac{\mathrm{R}}{\lambda}.$$

SA s'obtient analytiquement et on trouve $\mathrm{SA} = h.\mathrm{tg}\,\varphi$:

$$\boxed{\mathrm{LN} = \mathrm{L} - \mathrm{R} \sin\theta \sin\varphi}$$

Finalement la valeur de $\Sigma(\mathrm{R}, \theta, \varphi)$ pour $0 < \mathrm{R} < \lambda = \frac{h}{\sin\theta\cos\varphi}$ est :

$$\left.\begin{aligned}\Sigma(\mathrm{R}, \theta, \varphi) = {} & (\mathrm{L} - \mathrm{R} \sin\theta \sin\varphi)\,(l - \mathrm{R}\cos\theta) \sin\theta \cos\varphi \\ & + (h - \mathrm{R} \sin\theta \cos\varphi)\,(l - \mathrm{R}\cos\theta) \sin\theta \sin\varphi \\ & + (h - \mathrm{R} \sin\theta \cos\varphi)\,(\mathrm{L} - \mathrm{R} \sin\theta \sin\varphi) \cos\theta \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Intégration de l'équation (17). — Ecrivons de nouveau l'équation (17) :

$$d\mathrm{N} = \mathrm{J}(\mathrm{R}, \theta, \varphi)\Sigma(\mathrm{R}, \theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi d\mathrm{R}.$$

Nous admettrons que la fonction de distribution remplit les deux conditions suivantes qui n'apportent pas de restrictions notables :

1° qu'elle est de révolution autour de la verticale $\mathrm{J}(\mathrm{R}, \theta, \varphi) = \mathrm{J}(\mathrm{R}, \theta)$;

2° qu'elle varie lentement quand θ et R varient dans un domaine petit $\theta_i \to \theta_{i+1}$ et $\mathrm{R}_1 \to \mathrm{R}_2$, plus précisément qu'elle y est égale à :

$$\mathrm{J}\left(\frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}, \frac{\mathrm{R}_1 + \mathrm{R}_2}{2}\right).$$

Ceci étant admis, l'intégration donne alors :

$$\Delta\mathrm{N}_{\substack{\theta_i \to \theta_{i+1} \\ \varphi_j \to \frac{\pi}{2} \\ \mathrm{R}_1 \to \mathrm{R}_2}} = \mathrm{J}\left(\frac{\mathrm{R}_1 + \mathrm{R}_2}{2}, \frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right) \int_{\mathrm{R}_1}^{\mathrm{R}_2} d\mathrm{R} \int_{\varphi_j}^{\pi/2} d\varphi \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} \Sigma(\mathrm{R}, \theta, \varphi) \sin\theta d\theta.$$

En remplaçant $\Sigma(R, \theta, \varphi)$ par sa valeur, on aura des quadratures de type élémentaire et le résultat peut s'écrire sous la forme :

$$[N]_{R_1,\varphi_j,\theta_i}^{R_2,\frac{\pi}{2},\theta_{i+1}} = J\left(\frac{R_1 + R_2}{2}, \frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right) | P |_{R_1,\varphi_j,\theta_i}^{R_2,\frac{\pi}{2},\theta_{i+1}} \qquad (20)$$

où $[N]_{R_1,\varphi_j,\theta_i}^{R_2,\frac{\pi}{2},\theta_{i+1}}$ est le nombre de traces finissantes dans le domaine $\left(\varphi_j, \frac{\pi}{2} ; \theta_i, \theta_{i+1}\right)$ et ayant un parcours compris entre R_1 et R_2. C'est un nombre donné par l'observation et qui s'obtient par simple lecture dans la représentation plane que nous avons décrite au chapitre I.

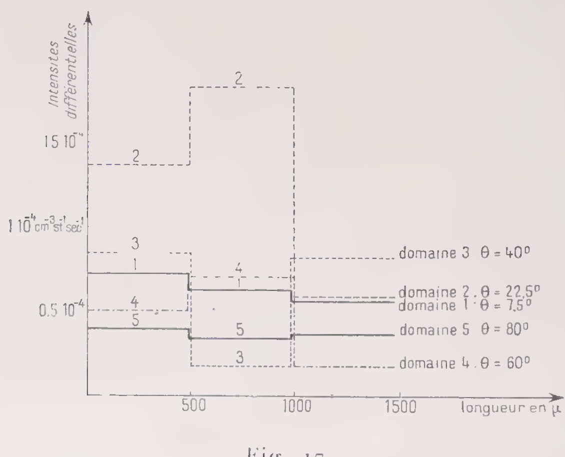


Fig. 17.

P | est un élément géométrique calculable une fois connues les dimensions de l'émulsion et exprime :

$$| P |_{R_1,\varphi_j,\theta_i}^{R_2,\frac{\pi}{2},\theta_{i+1}} = P\left(R_2, \frac{\pi}{2}, \theta_{i+1}\right) - P(R_1, \varphi_j, \theta_i).$$

La valeur de P est donnée par :

$$\left.\begin{aligned} P = R & \left\{ (Ll \sin\varphi - lh \cos\varphi)\left(\frac{\theta}{2} - \frac{\sin 2\theta}{4}\right) + Lh \,|\, \varphi \,|\, \frac{\sin^2\theta}{2} \right\} \\ & - R^2 \left\{ (L \sin\varphi - h \cos\varphi) \frac{\sin^3\theta}{3} + l \frac{\sin^2\varphi}{2}\left(\frac{\cos 3\theta}{3} - \cos^3\theta\right) \right\} \\ & + R^3 \left(\frac{\sin^2\varphi}{2} \cdot \frac{\sin^4\theta}{4}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Ainsi on peut calculer l'intensité $J\left(\frac{R_1 + R_2}{2}, \frac{\theta_i + \theta_{i+1}}{2}\right)$. En particulier, quand on fixe θ_0 on obtient l'intensité différentielle $J(R, \theta_0)$ (voir fig. 17).

Jusqu'à quel parcours ce spectre est-il valable? La limite est manifestement la même que celle de la validité de l'expression $\Sigma(R, \theta)$, c'est-à-dire :

$$\lambda = \frac{h}{\sin \theta \cos \varphi} = \frac{h}{\sin \beta}.$$

Comme l'épaisseur de l'émulsion h est fixée, on voit que plus on cherche à éloigner la limite λ, plus on réduit le domaine d'intégration à ne retenir que les traces finissantes faisant avec le plan de l'émulsion un angle inférieur à $\beta = \text{arc} \sin \frac{h}{\lambda}$, ainsi pour $\beta = 15°$, le spectre $J(R, \theta_0)dR$, sera correct jusqu'à 1 000 μ. L'idéal serait donc de prendre les traces aussi peu inclinées que possible par rapport au plan de l'émulsion, mais ici on est arrêté par le nombre de plus en plus restreint de traces que l'on retient.

De toute façon, il est toujours souhaitable d'avoir des émulsions dont l'épaisseur h est aussi grande que possible.

Nous diviserons le champ de la variable θ en cinq intervalles :

0°-15°, 15°-30°, 30°-50°, 50°-70°, 70°-90°.

Nous aurons de la sorte le moyen de calculer le spectre d'intensité différentielle des traces $J(R, \theta_0)dR$, pour cinq valeurs différentes de la colatitude θ_0 :

soit : 7°5 22°5 40° 60° 80°.

Données expérimentales. — *Traces descendantes.* — Cette étude porte sur la plaque placée verticalement à l'équateur à 4 500 m. d'altitude pendant deux mois et dont l'épaisseur est de 240 μ. La variable θ est divisée comme il est dit. Nous nous fixons une première fois l'angle β égal à 15° pour connaître les intensités différentielles respectives des traces comprises dans les deux bandes de 60 à 500 μ et de 500 à 1 000 μ (cf. tableau). Nous nous restreignons ensuite à $\beta < 9°5$ pour connaître les intensités jusqu'à 1 500 μ (cf. tableau).

On voit que les intensités différentielles des protons descendants à divers angles zénithaux sont pratiquement constantes jusqu'à 1 500 μ. Dans chaque domaine l'intensité totale des protons de 60 à 1 500 μ est donnée par :

$$I = \int_{60}^{1\,500} J dR.$$

Domaine I $\begin{cases} \varphi_j = 0 \\ \theta_i = 0 \\ \theta_{i+1} = 15 \end{cases}$

Longueurs μ	P	N	$J = \frac{N}{P}$	$J_{cm^{-3}.stér^{-1}.sec^{-1}}$
60- 500 . .	16,76	6	0,36	$0,72.10^{-4}$
500-1 000 . .	16	5	0,31	$0,62.10^{-4}$
1 000-1 500 . .	3,644	1	0,275	$0,55.10^{-4}$

Domaine II $\begin{cases} \varphi_j = 59 \\ \theta_i = 15 \\ \theta_{i+1} = 30 \end{cases}$

Longueurs μ	P	N	$J = \frac{N}{P}$	$J_{cm^{-3}.stér^{-1}.sec^{-1}}$
60- 500 . .	16,13	11	0,68	$1,36.10^{-4}$
500-1 000 . .	15,4	14	0,91	$1,82.10^{-4}$
1 000-1 500 . .	6,94	2	0,29	$0,58.10^{-4}$

Domaine III $\begin{cases} \varphi_j = 70 \\ \theta_i = 30 \\ \theta_{i+1} = 50 \end{cases}$

Longueurs μ	P	N	$J = \frac{N}{P}$	$J_{cm^{-3}.stér^{-1}.sec^{-1}}$
60- 500 . .	23,9	10	0,42	$0,84.10^{-4}$
500-1 000 . .	21,55	2	0,093	$0,186.10^{-4}$
1 000-1 500 . .	9,82	4	0,405	$0,81.10^{-4}$

Domaine IV $\begin{cases} \varphi_j = 74 \\ \theta_i = 50 \\ \theta_{i+1} = 70 \end{cases}$

Longueurs μ	P	N	$J = \frac{N}{P}$	$J_{cm^{-3}.stér^{-1}.sec^{-1}}$
60- 500 . .	27,9	7	0,252	$0,504.10^{-4}$
500-1 000 . .	26,9	9	0,35	$0,7.10^{-4}$
1 000-1 500 . .	10,96	1	0,092	$0,184.10^{-4}$

Domaine V $\begin{cases} \varphi_j = 75 \\ \theta_i = 70 \\ \theta_{i+1} = 90 \end{cases}$

Longueurs μ	P	N	$J = \frac{N}{P}$	$J_{cm^{-3}.stér^{-1}.sec^{-1}}$
60- 500 . .	30,9	6	0,195	$0,39.10^{-4}$
500-1 000 . .	30,2	5	0,165	$0,33.10^{-4}$
1 000-1 500 . .	11,32	2	0,177	$0,354.10^{-4}$

Domaines	1	2	3	4	5
Intensité totale en $cm^{-2}.sec^{-1}.stér^{-1}$.	$9,45.10^{-6}$	$18,8.10^{-6}$	$9,18.10^{-6}$	$6,94.10^{-6}$	$5,36.10^{-6}$

Traces montantes. — Leur nombre restreint ne nous permet pas de calculer les intensités différentielles. Nous nous contenterons de comparer les chiffres bruts des traces montantes et descendantes.

Domaines	1	2	3	4	5	Total
Traces montantes . .	2	4	6	9	10	31
Traces descendantes .	24	34	28	31	18	135

Traces prenant naissance dans l'émulsion. — Une trace isolée qui prend naissance dans l'émulsion peut être le produit de deux processus distincts :

1. Un atome d'hydrogène appartenant à l'émulsion est choqué par un neutron cosmique.

2. Un neutron fait, dans un choc contre un noyau non hydrogéné de l'émulsion, une étoile d'où sort une trace visible, avec 0, 1, 2... neutrons.

Les traces dues au premier processus nous semblent difficiles à évaluer, car on ne connaît ni l'intensité directionnelle des neutrons, ni leur spectre d'énergie.

Les mesures faites par les compteurs à neutrons en rayonnement cosmique à différentes altitudes ne concernent que des neutrons très lents qui laisseraient des traces à peine visibles dans nos émulsions, traces sûrement exclues de nos statistiques.

Au contraire, si l'on considère les traces émanant de l'émulsion comme étant des étoiles à une branche, nous pourrons calculer la densité de telles étoiles dans l'émulsion, ainsi que le spectre énergétique et les comparer avec les densités d'étoiles à plusieurs branches visibles ainsi qu'au spectre énergétique de leurs branches.

Le procédé de calcul sera analogue à celui utilisé dans le chapitre III, et l'hypothèse de l'émission isotrope adoptée dans nos statistiques.

Ont été prises en considération, les traces débutant et finissant dans l'émulsion avec une inclinaison < 15°. La plaque est celle de l'équateur qui nous a servi déjà à plusieurs reprises :

C3, 59 jours à 4 500 m, d'épaisseur vierge 240 μ, volume exploré 0,395 cm³.

On obtient la distribution suivante (fig. 18).

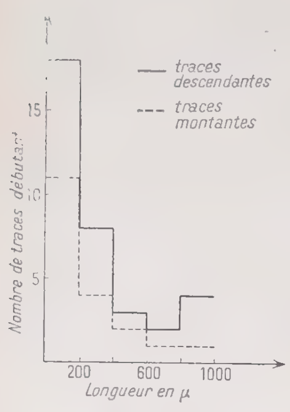


Fig. 18.

On remarquera que les traces descendantes sont bien plus nombreuses que les traces montantes (près du double), alors que pour les étoiles à plusieurs branches visibles on a une isotropie relative.

Soit $K(R)dR$, le nombre d'étoiles à une branche par centimètre cube et par seconde, dont la branche a une longueur comprise entre R et $R + dR$.

Si μ est la probabilité pour que la trace visible soit émise à une inclinaison < 15° et p la probabilité pour qu'une telle trace finisse dans l'émulsion :

$$N = \int_{R_1}^{R_2} K(R)dR \int\int\int p \, . \, \mu dv. \quad (22)$$

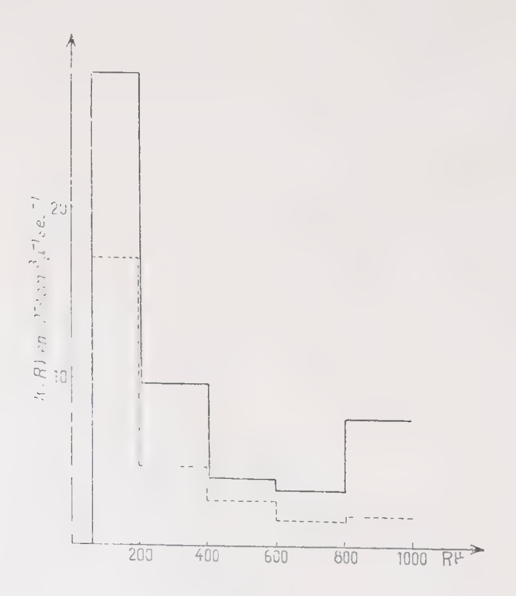


Fig. 19.

N est le nombre expérimental de traces retenues, et donné par la figure 18.

On montre facilement que $\mu = \sin 15°$.

La probabilité p dépend de la position de l'élément de volume dv.

On trouve :

1° si $R \sin 15° < h$, soit $R < 923\ \mu$:

$$N = \sin 15° \int_{R_1}^{R_2} (L - 2R)(l - 2R)\left(h - \frac{R \sin 15°}{2}\right) K(R) dR ; \quad (23)$$

2° si $R \sin 15° > h$; soit $R > 923\ \mu$:

$$N = \int_{R_1}^{R_2} \frac{h^2}{2R} (L - 2R)(l - 2R) K(R) dR. \quad (24)$$

On déduit la valeur de K(R) à partir de la courbe, figure 18 et des formules (23) et (24) (voir fig. 19).

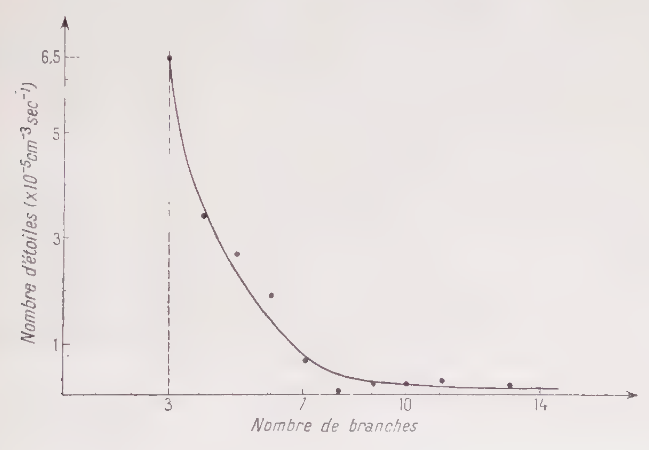


Fig. 20.

Le nombre total d'étoiles à une branche, visibles dans une émulsion C3 sera donné par :

$$\int_{60}^{R_m} K(R) dR,$$

R_m étant le parcours maximum des branches. On trouve :

nombre total de traces descendantes : $9{,}13 \cdot 10^{-5}\ cm^{-3}.sec^{-1}$,

nombre total de traces montantes : $4{,}96 \cdot 10^{-5}\ cm^{-3}.sec^{-1}$.

Traçons le diagramme (fig. 20) des fréquences des étoiles en fonction du nombre de leurs branches pour la même plaque. Les étoiles à deux branches n'ont pas été prises à cause de la confusion possible avec un simple « scattering ». La statistique porte sur 255 étoiles.

En inscrivant sur ce diagramme et pour le nombre d'étoiles à une branche, la valeur calculée (14.10^{-5} étoiles $\times$ cm^{-3} $\times$ sec^{-1}), on voit que l'hypothèse faite est plausible, le nombre trouvé étant près du point obtenu par extrapolation de la courbe.

CHAPITRE V

CONCLUSION. ORIGINE DES TRACES ISOLÉES

Proposons-nous à présent, en résumant les principales conclusions de l'étude précédente, de trouver un schéma d'ensemble au moins qualitatif, pour rendre compte de l'origine des traces isolées.

Nous avons montré (dans une C3 à 4 500 m.) :

a) que la part due aux mésons est très négligeable — moins de 2 o/o de mésons par rapport aux traces des particules de charge $Z = 1$;

b) que la contribution des étoiles du voisinage est, elle aussi, très faible.

1) Les branches des étoiles d'évaporation ont une distribution presque isotrope, au contraire, les traces isolées sont beaucoup plus nombreuses vers le bas que vers le haut.

2) Le spectre d'énergie des branches d'étoiles a un maximum vers 250-350 μ dans l'émulsion ; à 700 μ il est réduit à peu de chose alors que les traces isolées ont un spectre presque constant jusqu'à 1 500 μ. La faible épaisseur de l'émulsion (240 μ) empêche de collecter un nombre suffisant de traces finissantes supérieures à 1 500 μ pour pouvoir prolonger le spectre, mais nous avons remarqué que la proportion des longues traces supérieures à 2 000 μ augmente nettement si l'on prend des plaques plus épaisses (400 μ). Il semble donc vraisemblable que le spectre ne doit pas décroître.

3) Dans les étoiles, 30 o/o des branches sont constitués par des traces α, tandis que dans les traces isolées, il n'y a pas plus de 2 o/o de traces α. Il est vrai qu'à même énergie une particule α est plus vite absorbée qu'un proton mais cet effet ne peut expliquer une telle différence dans les proportions d'alpha par rapport à l'ensemble des traces isolées.

4) Enfin et surtout, le nombre de traces isolées imputables à des étoiles ne dépasse pas 3 o/o dans une C3 et encore moins dans une G5.

A notre avis, il faut abandonner toute tentative expliquant les traces isolées par des étoiles locales.

D'après Lattimore (13), les traces isolées seraient dues à des branches d'étoiles d'énergie élevée de l'ordre de 32 Mev et à raison de

4,4 protons rapides par étoile. Ces protons rapides dirigés vers le bas échapperaient à la détection quand on observe une étoile dans l'émulsion. Il prévoit que le spectre des parcours devrait être constant jusqu'à environ 4 200 μ (parcours correspondant à 32 Mev) puis décroîtrait vers zéro.

Or : 1) Dans une désintégration d'où sortent 4,4 protons d'énergie : $4,4(32 + 8) = 180$ Mev environ, il est nécessaire qu'il y ait au *moins* autant de neutrons, soit une énergie de 360 Mev par étoile.

Or si l'on se réfère à une statistique faite par l'Ecole de Bristol sur les étoiles produites à la même altitude (Jungfraujoch, 3 500 m.) (14) et avec des G5, on trouve que les étoiles de moins de 6 branches ont une énergie moyenne de 211 Mev.

Bernardini (15) l'évalue pour ses étoiles à 150 Mev.

2) Un proton d'énergie cinétique de 32 Mev (4 200 μ) est parfaitement visible dans une C3. Dans notre plaque, nous avons vu des protons ayant des parcours plus de deux fois plus longs et aucune étoile du type annoncé n'a été trouvée. Plus encore, dans les G5 les étoiles de moins de 6 branches à part celles très rares d'où sort une particule relativiste (6 o o) ont des branches semblables en tout point aux étoiles du même genre vues dans les C3.

3) Supposons que les étoiles dont parle Lattimore existent, un calcul rapide montre qu'elles ne peuvent rendre compte du nombre des traces isolées.

Supposons, en effet, les branches dirigées vers le bas à l'intérieur d'un cône de demi-angle α (α petit). Un raisonnement analogue à celui du chapitre III, § 3, permet de démontrer que le nombre de traces reçues, pendant le temps d'exposition, est :

$$N = (\text{nombre de branches/cm}^3) \times 2Ll \times R \sin \alpha \times p$$

où p est la probabilité pour qu'une branche émise à l'intérieur du cône de demi-angle α entre dans l'émulsion. p est donné par une intégrale elliptique et varie entre 0 et 1/2. Prenons pour p la valeur 1/4 :

$$N = \frac{n\nu Ll}{2} R \sin \alpha.$$

Dans la plaque C3 observée (exposition 59 jours) en prenant le chiffre de Lattimore $\nu = 4,4$ br/cm³/jour/étoile :

$$Ll = 0,4 \text{ cm}^2 \qquad n\nu = 44 \qquad R = 4\,200\ \mu = 0,42 \text{ cm.},$$

d'où :

$$N \cong 211 \sin \alpha$$

en prenant au maximum $\alpha = \pi/4$, on aura toujours :

$$n < 150.$$

Or nous en avions plus du double.

A notre avis, il faut chercher l'origine des traces isolées dans la composante nucléonique des rayons cosmiques.

A. — En haut de l'atmosphère, les protons incidents font des chocs avec les noyaux de l'air avec création de mésons (et peut-être des nucléons). Dans ces chocs, des nucléons secondaires sont éjectés avec des énergies ultra-relativistes : plusieurs Bev.

Heitler, Janossy (16), Feretti (17) ont montré que ces nucléons perdent leur énergie surtout par création de mésons et éventuellement accélération d'autres nucléons (phénomène de cascades). D'après ces auteurs, l'absorption de cette composante est catastrophique. Si le spectre est de puissance, l'absorption est exponentielle.

Janossy (18) évalue à quelques unités pour 10 000 la fraction de cette composante par rapport à l'intensité totale qui arrive au niveau de la mer.

B. — L'étude des nucléons d'énergies moyennes (autour de 1/2 Bev) est bien plus intéressante pour nous.

Pour cette composante la perte d'énergie par création de mésons devient improbable. D'autre part, l'ionisation étant dans cette bande d'énergie voisine du minimum, la perte d'énergie est principalement due aux chocs nucléaires non radiatifs.

Les grandes lignes de la théorie des chocs nucléaires pour ces énergies ont été données par Serber (19) (1947) :

a) La durée de collision entre une particule incidente et un nucléon du noyau est petite par rapport à la durée des collisions entre les nucléons à l'intérieur du noyau.

b) La section efficace totale de choc est inversement proportionnelle à l'énergie de la particule incidente.

c) La particule incidente perd une faible fraction de son énergie. Le moment transférable est de l'ordre de h/a où « a » est le rayon d'action des forces nucléaires : $a \sim 1,2 . 10^{-13}$ cm. et *n'augmente pas* avec l'énergie incidente.

d) Pour un nucléon incident d'une énergie de 100 Mev, l'énergie cédée au premier nucléon choqué est évaluée par Serber à 25 Mev et son libre parcours moyen à $4 . 10^{-13}$ cm.

Nous allons nous inspirer de ces idées dans ce qui suit.

Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

1. — Le nucléon incident $\sim$ 500 Mev fait un choc périphérique contre un noyau de carbone ou d'oxygène. Il sortira ayant perdu 25 Mev et le même processus pourrait se répéter plus loin. Quant au nucléon choqué, ou il s'échappe avec une énergie cinétique de l'ordre de 15 à 20 Mev, ou plus souvent, il reste dans le noyau son libre parcours moyen étant alors faible et son énergie est distribuée dans tout le noyau. La température de celui-ci est de quelques Mev et en général un ou deux neutrons s'évaporent.

2. — Le nucléon incident fait un choc central contre le noyau. Il peut suivant son énergie (donc suivant son libre parcours moyen) avoir plusieurs chocs consécutifs à l'intérieur du noyau. Celui-ci s'évapore en donnant une étoile. Nous estimons l'énergie ainsi laissée à un noyau léger (O, N) à environ 150 Mev. Cette estimation est basée sur les résultats des bilans énergétiques des étoiles à moins de 6 branches dans les G5 (on ne prendra pas celles d'où sort une particule très fine, donc relativiste) qui donne une moyenne de 200 Mev. Or il y a certainement une partie de ces étoiles due à des noyaux lourds (Br, Ag). Remarquons à ce sujet que dans ces étoiles les énergies des diverses branches ne présentent pas une grande dispersion.

Dans les cas intermédiaires, l'énergie laissée au noyau sera variable entre 25 et 150 Mev.

Pour un proton d'énergie autour de 500 Mev, un certain nombre de processus décrits plus haut seront nécessaires avant que la perte d'énergie par ionisation ne devienne prépondérante.

Considérons maintenant les parcours qu'auraient dans l'air des protons de diverses énergies en l'absence de chocs nucléaires :

E (Mev) . .	500	200	175	150	100	75	50	30
R ($g.cm^{-2}$) .	130	31,2	23	19,5	9,1	5,3	2,6	1

La composante nucléonique génératrice d'étoiles varie exponentiellement avec un coefficient d'absorption de 150 $g.cm^{-2}$, alors que la distance moyenne L traversée par un nucléon dans cette bande d'énergie pour faire un choc est au moins de 65 $g.cm^{-2}$, on a :

$$65 < L < 125.$$

Se reportant au tableau ci-dessus, on voit que pour les protons ralentis à moins de 100 Mev, la probabilité qu'ils ont de faire une étoile, avant de se terminer, devient très faible : ils apparaissent dans nos plaques comme des traces isolées. Plus généralement, des protons plus énergiques que 100 Mev (mais en moindre proportion) conservent une chance non négligeable de se terminer aussi sous forme de traces isolées (1).

(1) D'après des travaux récents de L. S. Germain (*Phys. Rev.*, 1951, 82, 596) pour des protons de 350 Mev accélérés artificiellement, l'ordre de grandeur du libre parcours moyen pour la création des étoiles dans les émulsions nucléaires est de 300 $g.cm^{-2}$.

La probabilité pour qu'un proton de 350 Mev se termine sous forme de trace isolée resterait donc encore très grande.

En conclusion : les traces isolées doivent provenir :

a) pour une faible part, de produits de chocs nucléaires faits dans le voisinage immédiat de l'émulsion (processus 1 ou 2);

b) pour la majeure part, du résidu de protons plus énergiques ayant échappé à des chocs nucléaires et donnant ainsi un spectre d'énergie beaucoup plus étendu.

(Travail effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure (Professeur Max Morand*)).*

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bradt et Peters. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 156.
(2) B. Rossi. — *Rev. of Modern Phys.*, 1948, vol. **20**, 547.
(3) P. M. S. Blackett. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937 *a*, A **1959**, 1.
(4) Rochester, Bound. — *Nature*, 1940, **146**, 475.
(5) G. Occhialini. — *Bul. Centre Phys. Nucl. Bruxelles*, n° 11, 1950.
(6) E. Bagge. — Dans *Cosmic Rad. Dover*, New-York, 1946.
(7) D. H. Perkins. — *Nature*, 1947, **160**, 299 ; 1948, **161**, 486.
(8) G. P. Thomson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **196**, 311.
(9) J. Edmont. — *Journ. Phys.*, 1949, **10**, 21.
(10) R. Viovy. — Diplôme Etudes Sup. Phys., Paris, 1949.
(11) D. H. Perkins. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 601.
(12) G. Cortini. — *Nuovo Cimento*, 1949, **6**, 470.
(13) S. Lattimore. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **40**, 394.
(14) Brown, Camerini et al. — *Phil. Mag.*, 1949, vol. **40**, 876.
(15) G. Bernadini et al. — Suppl. *Nuovo Cimento*, 1949, **6**, 443.
(16) Heitler, Janossy. — Suppl. *Nuovo Cimento*, 1949, **6**, 379.
(17) B. Feretti. — *Nuovo Cimento*, 1949, **6**, 379.
(18) L. Janossy. — *Cosmic Rays Oxford*, 1948, 349.
(19) R. Serber. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1114.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2612 — 9-1952.

DISTANCES MAGNÉTIQUES EFFICACES DANS LES MÉTAUX, ALLIAGES ET COMBINAISONS FERROMAGNÉTIQUES ET ANTIFERROMAGNÉTIQUES DU GROUPE DU FER

Par Robert FORRER
Institut de Physique, Strasbourg.

SOMMAIRE. — Des études récentes ont montré que les conditions nécessaires pour l'obtention du ferromagnétisme sont complexes. En laissant de côté toutes les substances dans lesquelles un antiferromagnétisme ou un ferromagnétisme est engendré par des superéchanges, on discute ici celles dont ces deux états magnétiques sont dus à des actions directes entre les atomes porteurs de moment.

De nombreux cas nécessitent une discussion détaillée du moment ferromagnétique et de l'état électronique pour pouvoir attribuer sans ambiguïté l'état magnétique observé à une action directe entre atomes séparés par certaines catégories de distances.

On peut ainsi déterminer une certaine zone de distances ferromagnétiques dont les limites sont assez bien établies avec exception de la limite supérieure pour les combinaisons de Mn et Cr. Cette zone, représentée dans la figure 1, est assez étroite pour Ni et Co et devient plus large pour Fe et Mn. Quoique assez incomplet, le présent travail peut néanmoins servir de base à des études ultérieures.

I. — INTRODUCTION

1. — L'état ferromagnétique a été attribué par Pierre Weiss à l'existence d'un champ moléculaire que Heisenberg rapporta plus tard à des phénomènes d'échange entre atomes voisins. En considérant le problème du côté expérimental nous avions attribué le ferromagnétisme à la présence d'un nombre N d'interactions d'un atome

...ation périodique bimestrielle.

donné avec ses voisins, où N est proportionnel au carré de la température absolue du point de Curie. Une étude ultérieure (1) nous avait montré que la température de Curie n'est en rapport qu'avec un « moment supplémentaire », petite fraction du moment atomique total. Ce résultat fut confirmé par l'étude expérimentale d'alliages isoélectroniques (2).

Récemment, la possibilité de production d'interactions a été attribuée (3) à un état électronique comportant une activation intermittente vers l'état $4p$, faisant partie d'une activation intermittente plus générale. Celle-ci semble être provoquée surtout par une action du moment magnétique atomique sur les paires d'électrons à l'état $3d$ (4) de sorte que l'existence du ferromagnétisme n'est finalement rattachée par l'activation intermittente au moment magnétique que d'une façon très indirecte.

Dans toutes ces considérations nous avions laissé à part une condition essentielle à l'apparition des états magnétiques, à savoir le réseau cristallin comportant une certaine distribution des atomes voisins autour de l'atome considéré et leurs distances mutuelles. Nous avions attiré l'attention sur ce problème (5) en montrant que dans Mn et Fe par exemple ce n'est qu'une région moyenne de distances qui permet l'apparition du ferromagnétisme, tandis que de plus petites distances conduisent à un paramagnétisme constant et de plus grandes à un paramagnétisme variable.

Slater (6) et plus tard Stoner (7) considèrent l'énergie d'interaction en fonction du rapport d/δ où d est la distance entre les centres d'atomes et δ le diamètre des couches magnétiques à l'état $3d$. L. Néel (8) met l'énergie d'interaction en rapport avec la différence $d - \delta$, donc avec la distance minima entre les couches magnétiques de deux atomes voisins. En étendant cette même opération aux paramagnétiques constants qu'on nomme aujourd'hui des antiferromagnétiques, il réussit à considérer plusieurs catégories de propriétés sous un seul point de vue.

Les études récentes des alliages isoélectroniques (2) et du ferromagnétisme en rapport avec une activation intermittente (3) (4) montrèrent que la température de Curie n'est en connexion qu'avec un petit moment supplémentaire et non avec la totalité du moment atomique. Il ne nous semble donc pas légitime d'utiliser les données fournies par les ferromagnétiques dans la courbe de Néel (8).

L'étude de l'état ferromagnétique en rapport avec une activation intermittente avait d'ailleurs montré que le ferromagnétisme ne dépend dans certains cas non seulement du nombre d'atomes voisins de même espèce situés à certaines distances, mais encore et essentiellement de l'entourage de l'atome magnétique par des atomes non magnétiques, entourés d'électrons à l'état s (type MnSb).

Afin d'éclaircir le problème, il nous a alors semblé utile de rassembler et de reviser les matériaux expérimentaux concernant les distances efficaces et ceci indépendamment de toute tentative d'interprétation. Nous considérons cette étude comme provisoire étant donné que le matériel expérimental actuel est encore très incomplet.

Nous nous limitons aux ferromagnétiques (métaux, alliages et combinaisons définies) où le ferromagnétisme peut être attribué à des interactions *directes* entre les atomes porteurs de moment. Nous laissons donc de côté les antiferromagnétiques et les ferromagnétiques dont on attribue ces états à des phénomènes de superéchange (oxydes, ferrites, manganites, etc.).

Abréviations : A cause de la grande fréquence de certaines notions, nous utiliserons dans le texte les abréviations suivantes :

A. Fe. = antiferromagnétisme,
Fe. M. = ferromagnétisme,
P. M. = paramagnétisme,

et les adjectifs correspondants :

a. fe. = antiferromagnétique,
fe. m. = ferromagnétique,
p. m. = paramagnétique.

II. — DISCUSSION PRÉALABLE

1. Les distances responsables d'une action déterminée. — Pour un nétal donné, on observe en général à distances croissantes, tout 'abord de l'A. Fe., ensuite du Fe. M. et finalement du P. M. Ces ois catégories de distances sont respectivement, pour l'atome de fer ar exemple, ~ 2,5 Å ; 2,6 à 2,9 Å ; 3 Å et plus. Cependant, il se ouve dans un même cristal souvent plusieurs catégories de disnces qui pourraient intervenir. L'action d'une certaine distance armi celles-ci peut-elle être prédominante ou même exclusive ?

A ce sujet l'exemple fourni par Ni donne un renseignement. Sa stance suivant la diagonale de la face du cube est $d = 2,49$ Å. Si, mme dans Ni_3C (9), on augmente par introduction d'atomes de rbone la distance jusqu'à 2,646 Å le corps devient hexagonal et ramagnétique. Si dans un corps à paramagnétisme variable le

point de Curie caractéristique de la droite de Weiss est situé aux environs du zéro absolu, on peut considérer l'interaction entre atomes comme négligeable. Or, dans le nickel même le voisin de deuxième ordre est situé sur l'arête du cube à la distance $e = 2,49 . \sqrt{2} = 3,52$ Å. Une action à telle distance doit donc être tout à fait négligeable et le ferromagnétisme du nickel peut être attribué *exclusivement* à une interaction à la plus courte distance.

Nous ne considérerons donc ici comme magnétiquement efficaces que les distances comprises entre d et $d\sqrt{2}$.

2. Action déterminante d'une distance dans un ferromagnétique et moment magnétique absolu. — Nous nous expliquons à l'aide de l'exemple de Fe_4N et Mn_4N. Les deux corps sont ferromagnétiques; ils cristallisent dans le même réseau du cube à faces centrées; leurs points de Curie ($\theta = 490°$ C) sont identiques. On pourrait donc être tenté d'attribuer leur ferromagnétisme au fait du même ordre de grandeur de leurs distances atomiques (2,68 Å pour Fe_4N et 2,73 Å pour Mn_4N). Or, il n'en est rien.

Le moment moyen (10) de Fe dans Fe_4N ($M = 2,20\ \mu_B$) est égal à celui de Fe dans le fer-α. Il est de l'ordre de 2 magnétons de Bohr et correspondrait en gros à l'état d^8 du fer [1]. Les moments sont tous parallèles; il s'agit donc d'un véritable ferromagnétisme. Dans Mn_4N par contre, le moment moyen des atomes de Mn est 0,2 μ_B (11). On peut essayer d'expliquer ce moment particulièrement faible (0,8 μ_B pour la molécule Mn_4N) en attribuant à l'atome Mn^I, situé sur le sommet du cube un moment de 5 μ_B, provenant de l'état $3d^5 4s^2$ du manganèse; les autres 3 atomes de Mn^{II}, situés dans les faces du cube, sont supposés ionisés par l'atome voisin d'azote (3 Mn^{II}, état $^-Mn\ d^8$, moment atomique égal à 2 μ_B). En admettant que les moments des 3 ions $-Mn^{II}$ soient *antiparallèles* à celui de Mn^I, on obtient le moment moléculaire $M_{mol} = 3.2 - 5 = 1\ \mu_B$ valeur proche de la valeur expérimentale (0,8 μ_B).

Mn_4N est donc un *antiferromagnétique mal compensé* et la distance de 2,73 Å doit être considérée comme une distance a. fe pour Mn (L'identité des points de Curie de Fe_4N et Mn_4N parle d'ailleurs pour une identité des phénomènes d'interactions, malgré la différence des états (Fe. M. et A. Fe.)).

3. La distance la plus courte n'est pas nécessairement la distance déterminante. — En introduisant de l'azote dans le Fe-γ, la distance

(1) L'excès est attribué à une certaine grandeur de l'activation intermittente (3).

Fe-Fe augmente de 2,52 à 2,59 Å à la limite de solution solide ; le fer-γ garde ici son A. Fe. La phase γ′ avec la composition Fe_4N est ferromagnétique avec des distances Fe-Fe de 2,68 Å. Il faut donc que la distance dépasse 2,59 Å pour trouver du Fe. M. Il est donc légitime de considérer dans le fer-α la distance $e = 2{,}86$ Å comme responsable du Fe. M. et non la plus courte distance de 2,48 Å. Il est difficile de comprendre pourquoi les 8 voisins à la courte distance de 2,48 Å dans le cube centré n'imposent pas de l'A. Fe. Nous avions interprété (3) ce fait en admettant que l'activation intermittente vers $4s^2$ empêche une action mutuelle directe des moments voisins évitant ainsi un champ moléculaire négatif. Nous ignorons, si cette interprétation est suffisante. Nous retrouverons d'ailleurs ce même état de choses dans Fe_3C et Fe_2B.

4. Apparition d'une distance antiferromagnétique dans certaines solutions solides. — Nous expliquons ce cas par un exemple concret : MnSb cristallise dans le réseau du type NiAs (B.8 de Ewald), où les atomes de Mn forment des chaînes avec la distance de 2,89 Å qui peut être considérée comme distance fe. m. Le grand moment magnétique (11) de 3,50₆ μ_B qui s'explique par une activation permanente pour un quart des atomes de Mn vers l'état $4s^2$ démontre bien que tous les moments sont parallèles. Une solution solide s'étend jusqu'à 58,6 o/o at. Mn. A partir de 50 o/o at. certains atomes Sb sont donc remplacés par des atomes de Mn que nous désignons par Mn′. Nous attribuons la notable baisse de l'aimantation à l'antiparallélisme des moments de Mn et de Mn′, en suivant et précisant une des hypothèses de M. Guillaud. La limite de solution solide à 58,6 o/o correspond assez exactement à la formule $Mn_6Mn'Sb_5$ (58,3 o/o at. Mn), c'est-à-dire on ne peut remplacer au maximum qu'un seul des 6 voisins Sb d'un atome de Mn. En attribuant dans $Mn_6Mn'Sb_5$ l'état $3d^7$ aux 6 atomes de Mn et l'état $3d^5 4s^2$ à Mn′ *avec un moment négatif*, on obtient un moment moyen de 1,85 μ_B, très proche de la valeur expérimentale 1,83 μ_B. On peut donc conclure à un antiferromagnétisme entre atomes de Mn situés à une distance de 2,78 Å et reconnaître cette distance comme antiferromagnétique pour ce métal.

La mesure du moment magnétique de certaines solutions solides peut ainsi nous révéler l'existence de distances a. fe.

5. Comparaisons. — Nous avons l'intention de comparer les différentes espèces de distances pour divers corps ; suffit-il alors de les porter en fonction du nombre atomique Z ou est-il préférable de les porter en fonction du nombre d'électrons à l'état 3d, nombre qui

varie suivant l'importance d'une activation permanente ou intermittente. Si les distances caractéristiques varient avec l'activation, on pourrait imaginer que le même corps soit fe. m. ou a. fe. suivant l'état d'activation (ce cas pourrait se présenter dans la pyrrhotine, par exemple). Rappelons simplement que dans le cas d'une activation le nombre total des électrons d'un atome ne varie pas.

Ce nombre varie par contre dans le cas d'une ionisation. Nous citons comme exemple simple le cas de MnB. Le moment atomique (12) est de 1,96 μ_B, valeur près de 2 magnétons ; ce moment doit donc être attribué à l'état $3d^8$, l'atome de bore ayant cédé à Mn son unique électron à l'état $2p$.

On connaît en général la variation des rayons atomiques en fonction du taux d'ionisation, mais on ignore l'effet d'une ionisation sur les distances d'interaction existant entre les atomes porteurs de moment. Nous porterons donc provisoirement aussi les ions dans les colonnes des atomes neutres.

6. Variation de la forme de l'atome suivant la distribution de son entourage. — Considérons par exemple le cas du réseau du type NiAs (B.8 d'Ewald) dans MnSb par exemple. L'atome Mn est probablement comprimé par les 6 voisins Sb de sorte qu'il pourrait se produire pour Mn un allongement suivant l'axe du réseau vers les atomes de même espèce. Il en résulte probablement un agrandissement des distances suivant cet axe.

Si ce phénomène a lieu, le cas inverse doit se produire pour Fe_2Zr (13) par exemple (réseau cubique du type $MgCu_2$, type C.15 d'Ewald). Ici un atome de Fe est entouré de 6 atomes de Fe groupés près d'un axe [111]. La grande distance des 6 atomes de Zr permet un aplatissement de l'atome de Fe de sorte que les distances d'interactions pourraient subir une contraction, ce qui a lieu en effet.

III. — LES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE DISTANCES POUR LES MÉTAUX ET COMBINAISONS DU GROUPE DU FER

A. — Le nickel et ses combinaisons.

Nous désignerons respectivement par d_a, d_f et d_p les distances que nous rendons responsables de l'existence d'un A. Fe., du Fe. M. et du P. M.

TABLEAU I

		d_f	d_p	Réseau	Type	Bibliogr. (*)	
Fe. M.	Ni	2,497	—	cub.	A.1	(14)	—
	Ni_4C	2,495	—	cub.	L'10	(9)	(9)
	Ni_2Mg	2,40	—	cub. + hex	C 36	(14)	—
P. M.	Ni_3C	—	2,646	hex.	A 3	(9)	(9)
	$\sim Ni_3N$	—	2,640 2,668	hex.	A.3	(9)	(9)
	Ni-H	—	2,684	hex.	—	(14)	—

(*) La première colonne « bibliographique » concerne les structures cristallines ; la plupart des données est tirée des *Strukturberichte* de P. P. Ewald et collaborateurs (14), ou du *Taschenbuch* de J. d'Ans et E. Lax (15).
La deuxième colonne comporte les références des études magnétiques.

Remarques. — 1. On n'a pas observé d'A. Fe. dans les composés du nickel. La plus petite distance fe. m. observée est celle de Ni_2Mg et ici il y a probablement contraction due au réseau.

2. L'introduction de carbone dans le nickel cubique ne change pratiquement pas sa constante réticulaire. Une distance d'environ 2,5 Å semble être typique du Fe. M. pour le nickel. La diminution de d_f dans Ni_2Mg peut être attribuée à un aplatissement de l'atome à cause de la distribution spéciale des voisins (voir II, 7).

3. La transformation de Ni_4C cubique en Ni_3C hexagonal par une faible augmentation de la teneur en carbone qui cause la perte du Fe. M. est accompagnée d'une forte augmentation de la distance (+ 0,14 Å). Il en résulte qu'on ne peut donner avec précision la limite entre distances fe. m. et p. m. pour le nickel. Elle se place aux environs de 2,57 Å.

B. — Le cobalt et ses combinaisons.

Tableau II

		d_a	d_f	d_p	Type	Bibliogr.
A. Fe.	Co_2Ti	2,365	—	—	C.15	(15) (16)
	Co_2Ta	2,35	—	—	C.36	(15) —
	Co_2Zr	2,43	—	—	C.15	(15) (16)
Fe. M.	Co	—	2,51	—	A.1	(14) —
	Co	—	2,51	—	A.3	(14) —
	FeNi	—	2,53	—	A.1	(14) —
P. M.	CoS	—	—	2,59	B.8	(14) —
	CoSe	—	—	2,639	»	(14) —
	CoTe	—	—	2,68	»	(14) —
	CoSb	—	—	2,59	»	(14) —

Remarques. — 1. Les combinaisons du Co à A. Fe. cristallisent toutes avec la structure AB^2 de Laves (type C.15 et C.36). A l'exception de Co_2Zr où $d = 2,43$ Å, les distances sont étroitement groupées autour de 2,36 Å.

2. La distance-type de Fe. M. est donnée par le Co même (2,51 Å) dans ses deux réseaux, cubique et hexagonal. FeNi, isoélectronique de Co, a pratiquement la même distance fe. m. (2,53 Å). Les borures de cobalt qui contiennent sûrement un ferromagnétique ($\theta = \sim 490°$, inédit) méritent d'être étudiés en détail.

3. Les distances de quelques combinaisons p. m. du cobalt sont assez étroitement groupées autour de $2,6_3$ Å.

4. Il y a peu de ferromagnétiques connus parmi les combinaisons du Co. Il est donc difficile de se prononcer sur les limites des domaines. La limite des distances entre les a. f. et les fe. m. peut être placée provisoirement à $2,4_7$ Å, celle entre les distances fe. m. et p. m. à 2,56 Å.

La largeur du domaine des distances fe. m. du cobalt et de ses combinaisons est particulièrement étroite.

5. Les distances caractéristiques du Co se distinguent peu de celles du Ni ; dans le Co nous constatons néanmoins l'apparition des corps à A. Fe. avec de courtes distances.

C. — Le fer et ses combinaisons.

Tableau III

		d_a	d_f	d_p	Type	Bibliogr.	
A. Fe.	Fe γ	2,52	—	—	A 1	(14)	—
	lim (Fe γ + N)	2,59	—	—	A.1	»	—
	$Fe_{1,2}Sb$	2,58	—	—	B 8	»	—
	Fe_2Ti	2,385	—	—	C.14	(15)	(16)
	Fe_2Nb	2,41	—	—	C.14	»	—
	Fe_2Ta	2,40	—	—	C.14	»	—
	Fe_2W	2,36	—	—	C 14	»	—
	∼ Fe_4Mn	2,54	—	—	A.3	(14)	—
Fe. M. à *une* catégorie de voisins	Fe_4N	—	2,68	—	γ	(14)	(14)
	Fe_2N	—	2,70	—	ε	»	—
	FeSb	—	2,89	—	B.8	»	—
	FeSe	—	2,66	—	B.10	»	—
	FeSe	—	2,94	—	B.8	»	—
	FeS	—	2,90	—	monocline	»	—
	FeTe	—	2,82	—	B 8	»	—
	FeB	—	2,57	—	C.14	»	(17)
	Fe_2Zr	—	2,488	—	C 15	(15)	(17)
Fe. M. à *deux* catégories de voisins (*)	Fe α	2,48	2,86	—	A.2	(14)	—
	Fe_2B	2,405	2,69	—	C.16	»	(18)
		2,44	2,67				
	Fe_3C	2,49	2,65	—	D.011	»	—
		2,51	2,67				
		2,55	2,70				
		2,58					
P. M.	$FeAs_2$	—	—	3,17	C.18	»	—
	$FeSb_2$	—	—	3,19	C 18	»	—

(*) Dans le diagramme de la figure 1 les Fe. M. à deux catégories de voisins dans les groupes du fer et du manganèse sont marqués à gauche.

Remarques. — 1. Pour le fer et ses combinaisons le domaine de l'A. Fe. est assez large ; la distance moyenne y est de 2,45 Å. Il faut considérer la faible distance dans les alliages du type AB_2 comme causée par un aplatissement de l'atome de fer. Ainsi la distance normale de l'A. Fe. du fer se rapproche de celle du Fe-γ. Une limite supérieure (2,58 Å) y est assez bien déterminée par Fe-γ + N et

$Fe^{1,2}Sb$, ce dernier peut déjà dépasser la limite réelle par suite d'un léger allongement des atomes de fer.

2. Nous allons séparer les fe. m. en deux espèces : dans la première espèce l'atome de fer n'a qu'*une seule* catégorie de voisins à une même distance permettant des interactions identiques.

Dans les combinaisons du type B.8 ($FeS_{1,1}$, FeSe, FeTe) et dans FeSe monoclinique les atomes de fer sont probablement assez allongés (voir chap. II, 7) ce qui peut causer leur distance fe. m. assez élevée. Dans Fe_2Zr par contre l'aplatissement de l'atome de fer cause aussi une distance fe. m. moindre.

Le domaine des distances ferromagnétiques du fer et de ses combinaisons est large ; la moyenne générale est de l'ordre de 2,7 Å.

3. A la deuxième espèce appartiennent des ferromagnétiques (Fe-α, Fe_2B et Fe_3C) qui contiennent *deux* catégories de distances dont l'une est de l'ordre des distances caractéristiques de l'A. Fe. et dont l'autre est de l'ordre de celles caractéristiques pour le Fe. M. Le fait que le moment de 2,2 μ_B du Fe-α se retrouve dans Fe_4N et $FeBe_2$ (17) où il n'y a que des distances fe. m. agrandies, montre bien que ce moment est bien le moment normal de l'atome de fer et qu'il n'y a pas d'A. Fe. dans Fe-α. La courte distance de 2,48 Å dans Fe-α est donc magnétiquement inefficace. Les interactions positives se font donc exclusivement suivant la plus grande distance de 2,86 Å ; c'est elle qui est de l'ordre des distances fe. m. dans des corps ne possédant qu'une seule distance d'interaction (voir tableau III).

L'inefficacité magnétique de la courte distance de 2,48 Å est peut-être liée aussi au fait que des interactions d'une autre espèce y ont déjà lieu. Le point de transformation à 928° C du Fe-β pur peut en effet être attribué à la rupture d'interactions entre des électrons à l'état $3p$. Leur nombre N = 16 peut être déterminé par la relation $T^2/F^2 = N$ avec F = 300°, de l'ordre de grandeur habituellement trouvé. Il est en rapport simple (2/1) avec le nombre 8 de voisins à la courte distance de 2,48 Å.

De même, on peut attribuer l'anomalie de Fe_2B qui se manifeste à 225° C dans toutes les propriétés magnétiques (18) à une rupture de 3 interactions, d'après la relation citée plus haut ; le nombre de voisins aux courtes distances de $2,40_5$ et 2,44 Å est en effet égal à 3.

Si des interactions entre des électrons d'un autre état que $3d$ à de courtes distances sont nécessaires d'une manière générale afin que ces distances deviennent inefficaces magnétiquement, on s'attendrait à une anomalie dans la cémentite où il y a également quelques distances (2,49, 2,51, 2,55 et peut-être 2,58 Å) trop petites pour permettre les interactions nécessaires pour le Fe. M.

4. A l'intérieur même du domaine des distances fe. m. du fer on

peut donc distinguer deux groupes, le premier très étroit autour de $d_f = 2{,}67_5$ Å, le second un peu plus dispersé autour de 2,88 Å.

5. *Distance minima de paramagnétisme variable.* — On peut soupçonner cette distance minima dans $FeAs_2$ et $FeSb_2$, cristallisant comme la marcasite dans le type C.18 d'Ewald. As_2 et Sb_2 formant des molécules, les atomes de Fe y sont probablement neutres. Les distances Fe-Fe de 3,17 et 3,19 Å respectivement sont probablement les plus courtes distances sans interaction. Les propriétés magnétiques de ces corps ne sont pas encore connues.

6. Pour les combinaisons du fer les distances de A. Fe. ne sont pas si nettement séparées des distances de Fe. M. comme dans le nickel ou le cobalt. Il y a un certain enchevêtrement ; toutefois nous rendons attentif à ce qu'on peut admettre (voir chap. II, 7) une distance anormalement accrue dans $Fe_{1,2}Sb$ par suite de l'allongement de l'atome de fer et une distance anormalement diminuée dans Fe_2Zr par suite d'un aplatissement de l'atome de fer.

7. Nous placerons la limite entre les distances a. fe. et fe. m. à environ 2,60 Å. Avec une limite supérieure à environ 3,0 Å, le domaine des distances fe. m. du fer et de ses combinaisons est très large.

Entre les plus grandes distances fe. m. à 2,94 Å et les plus petites distances p. m. à 3,17 Å il y a, semble-t-il, un intervalle non occupé de 0,23 Å.

D. — Le manganèse et ses combinaisons.

1. D'après notre étude sur l'activation intermittente (3) le manganèse pur ne peut pas être ferromagnétique, étant donné qu'il possède trop peu de paires d'électrons pour permettre une activation intermittente vers l'état $4p$, nécessaire pour la production d'interactions. L'existence de distances appropriées au Fe. M., de l'ordre de 2,9 à 3 Å pour Mn, n'est ici pas suffisante pour créer du Fe. M. comme dans le cas du Fe-α, Fe_2B et Fe_3C. Il y a d'ailleurs dans tous les états de Mn un nombre abondant de courtes distances permettant un A. Fe.

Voici ces états avec leurs distances :

Mn-γ, 1 072°-1 162° C, tétragonal, type A.6 d'Ewald ; $d = 2{,}58$ et 2,67 Å.

Mn-β, 736°-1 072° C, cubique, type A.13 d'Ewald ; $d = 2{,}36$; 2,53 ; 2,60 ; 2,66 et 2,67 Å.

Mn-α, $t < 736°$ C, cubique, type A.12 ; $d = 2{,}24$; 2,38 ; 2,45 ; 2,49 ; 2,51 ; 2,66 ; 2,67 ; 2,69 ; 2,71 ; 2,82 ; 2,89 et 2,96 Å.

Dans Mn_4N, cubique à faces centrées, les distances Mn-Mn sont augmentées à une distance uniforme de 2,73 Å par l'insertion de l'azote dans le réseau. Malgré son apparence ferromagnétique ($\theta = 495°$) Mn_4N est un A. Fe. non compensé, comme nous l'avons démontré au chapitre II, 2.

Les distances a. fe. de Mn débutant à 2,24 Å s'étendent donc au moins jusqu'à 2,73 Å.

2. Les ferromagnétiques de Mn avec une seule catégorie de distances :

MnSb, type B.8, $d_f = 2{,}89$ Å.

MnBi, » » $d_f = 3{,}06$ Å.

MnAs, type très semblable à B.8, très légèrement déformé vers le type B31 (MnP), $d_f = 2{,}85$ Å (19).

Les distances ferromagnétiques s'étendent donc entre 2,85 et 3,06 Å. Il se peut que ces distances soient plus ou moins augmentées par un allongement des atomes de Mn suivant l'axe du cristal.

3. Apparition de distances antiferromagnétiques dans des solutions solides ferromagnétiques. — Ce cas a été expliqué par l'exemple de $Mn_6Mn'Sb_5$ au chapitre II, 5 : le moment de l'atome Mn' remplaçant un atome de Sb dans MnSb est antiparallèle au moment des atomes Mn. La distance Mn-Mn' = Mn-Sb = 2,78 Å est donc une distance a. fe. Le même phénomène se produit dans une mesure moindre pour MnAs (limite de solution solide $Mn_{18}Mn'As_{17}$) avec une distance a. fe. Mn-Mn' = Mn-As = 2,75 Å.

Les distances a. fe. pour Mn atteignent donc sûrement 2,78 Å.

4. Combinaisons de Mn a deux catégories de distances. — On peut encore les diviser en deux classes :

a) Les combinaisons dans lesquelles les distances fe. m. et les distances a. fe. sont toutes deux magnétiquement efficaces (type Mn_2Sb).

b) Les combinaisons dans lesquelles seules les distances fe. m. sont magnétiquement efficaces (type MnB).

a) *Type* Mn_2Sb. — Mn_2Sb cristallise dans le réseau du type Cu_2Sb (C.38 d'Ewald) ; les deux atomes de manganèse Mn et Mn' possèdent des situations géométriques différentes. Les distances Mn-Mn = d_f = 2,88 Å, situées dans un plan à 4 voisins, sont des distances fe. m. Les atomes Mn forment donc un plan ferromagnétique. A ces atomes Mn sont associés des atomes Mn' à une distance a. fe. Mn-Mn' = $d_a = 2{,}70$ Å (l'action magnétique entre Mn'-Mn' = 4,13 Å est négligeable) et le faible moment moyen de Mn_2Sb ($M = 0{,}93\ \mu_B$)

s'explique effectivement par un antiparallélisme des moments de Mn et Mn′ aux états respectifs $3d^7$ et $3d^5s^2$.

Dans MnP dont la structure (rhombique (19), type B.31 d'Ewald) se déduit de celle de MnSb (hexagonal, type B.8) ; les atomes de Mn ont subi un déplacement de sorte que la chaîne linéaire des atomes Mn dans MnSb devient dans MnP une chaîne en zigzag avec des distances de 2,69 Å suivant l'axe [010]. Ces distances a. fe. ne peuvent donc pas engendrer le ferromagnétisme de MnP. Or le déplacement des atomes de Mn est tel que deux des six longues distances, situées à l'origine dans le plan de base du réseau hexagonal se réduisent à 2,84 Å. C'est cette distance qui devient la distance fe. m. efficace. Quant à la distance de 2,69 Å suivant [010], il est difficile de choisir entre deux hypothèses : ou bien elle est inefficace, le moment atomique moyen de 1,20 μ_B (20) proviendrait alors d'une forte ionisation ; ou bien elle est efficace et introduit un antiparallélisme entre les plans (001) ferromagnétiques successifs occupés alternativement par des atomes de Mn à l'état $3d^5s^2$ et $3d^7$ ce qui donnerait un moment moyen de 1 μ_B.

b) *Type* MnB. — Nous avons déjà remarqué au chapitre II, 6 que le moment moyen de 1,96 μ_B, attribué à l'état d^5 de l'ion Mn, est dû à une ionisation de l'atome de bore qui cède son unique électron à l'état $2p$ au manganèse. Le réseau a été déterminé par R. Kiesling (16) qui indique pour la maille rhombique, déjà étudiée par R. Hocart (12) d'autres valeurs de paramètres, de sorte qu'il classe ce corps dans le type de FeB (type B.27 d'Ewald) [1]. Ici l'atome de Mn a deux voisins suivant [001] à la distance de 2,98 Å et deux autres en zigzag suivant [010] à la distance de 2,97 Å. Le ferromagnétisme doit être attribué à des interactions entre atomes dont les distances sont de cet ordre de grandeur. Les courtes distances rencontrées de 2,67 et 2,70 Å sont pour Mn typiques de l'A. Fe. Or, puisqu'il n'y a pas de déficit de moment dans MnB, ces courtes distances doivent ici être inefficaces magnétiquement, comme les courtes distances le sont dans Fe-α et Fe_2B. Ce parallélisme est justifiable puisque ici aussi on peut attribuer les anomalies observées (18) à des interactions à courte distance entre les électrons n'appartenant pas au sous-étage magnétique.

5. Pour la comparaison des distances a. fe. (d_a) et fe. m. (d_f) nous réunissons les diverses distances rencontrées dans les cas discutés dans le tableau III.

[1] L'interprétation des anomalies de MnB donnée dans (18) est donc à remplacer par celle donnée ci-dessus.

TABLEAU IV

		d_a	d_f	Type	Bibliogr.
A. Fe.	Mn-γ	2,58 2,67	—	A.6	(14)
	Mn-β	2,36 2,53 2,60 2,66 2,67	—	A.13	»
	Mn_4N	2,73	—	γ′	»
Fe. M.	MnAs		2,85	B.8	(19) (11)
	MnSb		2,89	B.8	(14) »
	MnBi		3,06	B.8	(14) »
Fe. M. et A. Fe. simultané	Mn_2Sb	2,70	2,88	C.38	(14) (11)
	Mn_7Sb_5	2,78	2,89	B 8	» »
	$Mn_{49}As_{17}$	2,75	2,85	B.8	» »
	MnP	2,69 2,74	2,84	B 31	(19) (20)
Fe. M.	MnB	2,67 2,70	2,97 2,98	B.27	(21) (12)

La plus grande distance a. fe. est de 2,78 Å et la plus petite distance fe. m. de 2,84 Å. Nous situons la transition aux environs de 2,82 Å.

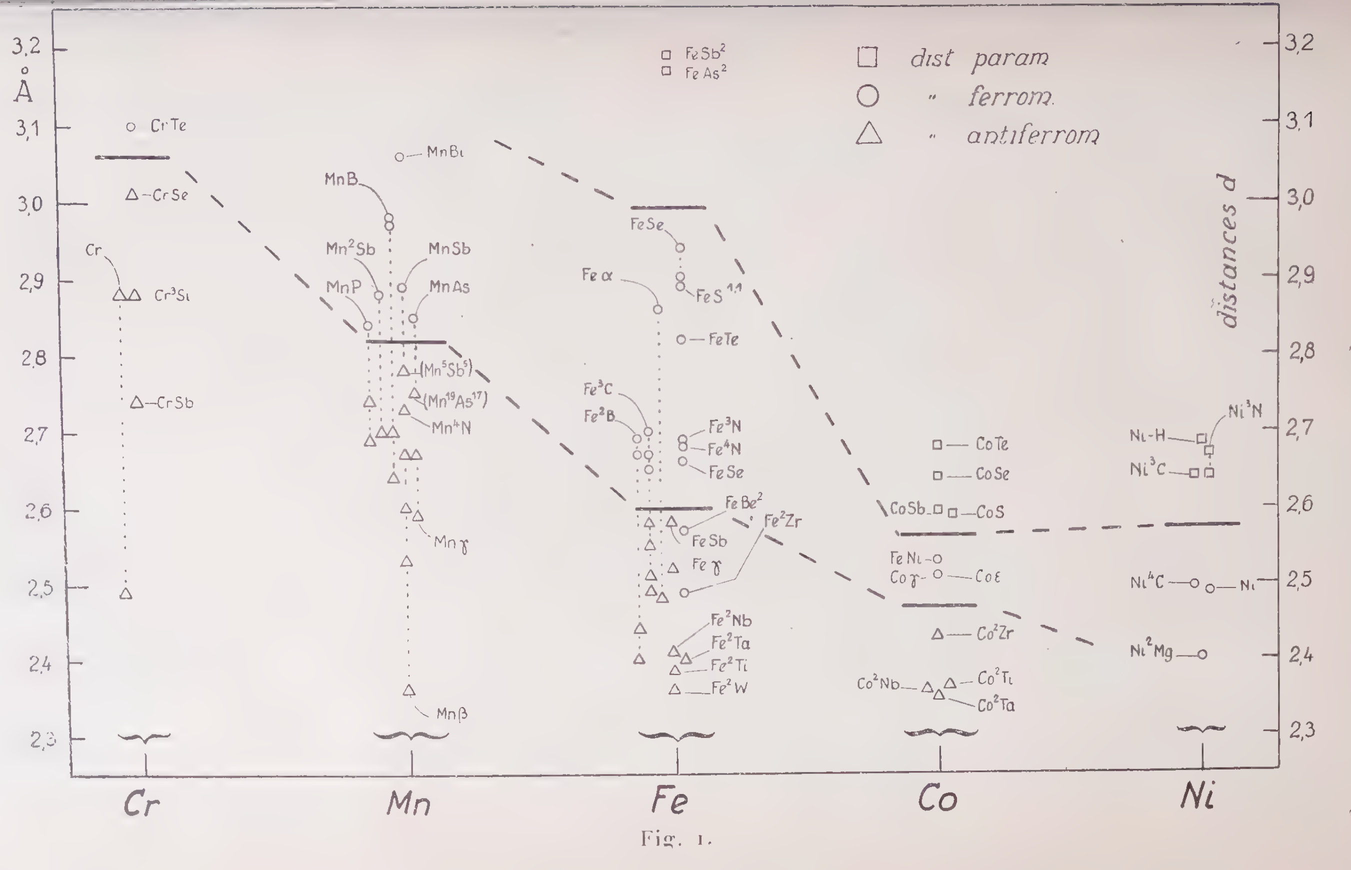
La limite supérieure des distances fe. m. n'est pas connue. Elle pourrait se localiser autour de 3,2 Å.

Le domaine des distances fe. m. du manganèse est donc assez large.

E. — Le chrome et ses combinaisons.

1. Comme pour Mn, le nombre d'électrons à l'état $3d$ de Cr est insuffisant pour produire l'activation intermittente vers $4p$ et permettre les interactions nécessaires pour le ferromagnétisme. Le chrome métallique a. fe. possède des distances de 2,492 et 2,878 Å.

Dans CrSb, CrSe et Cr_3Si, où les atomes Cr sont suffisamment entourés des électrons s des autres atomes, l'activation intermittente directe vers $4p$ pourrait créer des interactions mais les distances de



dist param
" ferrom.
" antiferrom
distances d
Å
3,2
3,1
3,0
2,9
2,8
2,7
2,6
2,5
2,4
2,3
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
CrTe
CrSe
Cr³Si
CrSb
MnBi
MnB
Mn²Sb
MnSb
MnP
MnAs
(Mn⁵Sb⁵)
(Mn¹⁹As¹⁷)
Mn⁴N
Mnγ
Mnβ
FeSb²
FeAs²
FeSe
Feα
FeS¹·¹
FeTe
Fe³C
Fe²B
Fe³N
Fe⁴N
FeSe
FeBe²
Fe²Zr
FeSb
Feγ
Fe²Nb
Fe²Ta
Fe²Ti
Fe²W
CoTe
CoSe
CoSb
CoS
FeNi
Coγ
Coε
Co²Zr
Co²Nb
Co²Ti
Co²Ta
Ni-H
Ni³N
Ni³C
Ni⁴C
Ni
Ni²Mg

Fig. 1.

2,73, 3,01 et 2,88 Å respectivement appartiennent encore à la catégorie des distances a. fe.

2. Seul CrTe (type B.8) est fortement ferromagnétique (22) de sorte que la distance de 3,10 Å semble appartenir à la catégorie des distances fe. m. Or, le moment ferromagnétique de 2,40 μ_B est manifestement trop faible pour l'état normal du chrome et ne pourrait être expliqué que par une double ionisation, difficilement concevable. En admettant que le moment provienne d'un antiparallélisme partiel, on est amené à considérer la distance de 3,10 Å comme moyenne entre distances a. fe. plus petites et fe. m. plus grandes que 3,10 Å.

La distance minima fe. m. pour Cr est donc probablement plus grande que 3,10 Å. On peut ainsi comprendre que la distance de 2,87 Å rencontrée dans le Fe-Cr suivant l'arête du cube soit une distance d'A. Fe. pour les voisins de Fe-Cr. Cette hypothèse a en effet été utilisée dans l'interprétation des moments des alliages Fe-Cr (3).

IV. — CONCLUSIONS. LA VARIATION DES DIVERSES ESPÈCES DE DISTANCES EN FONCTION DU NOMBRE ATOMIQUE Z. LA ZONE DES FERROMAGNÉTIQUES

Les matériaux discutés plus haut sont encore très incomplets ; il serait souhaitable de pouvoir compléter les lacunes par l'étude des combinaisons antiferromagnétiques et faiblement ferromagnétiques. Néanmoins nous réunissons les résultats de notre discussion dans un diagramme qui pourrait déjà nous donner des renseignements précieux.

La figure 1 nous montre en effet des résultats assez cohérents :

1. D'une manière générale, les courtes distances sont caractéristiques d'un A. Fe., les distances moyennes d'un Fe. M., les grandes distances d'un P. M. variable. Il suffit donc de considérer les limites inférieures et supérieures de la zone des Fe. M.

2. Les limites de la zone des ferromagnétiques sont relativement bien déterminées, sauf pour la limite supérieure du fer où il y a une large bande de distances non occupée et pour celle de Mn et Cr où elle est encore inconnue.

Nous rendons attentif au fait qu'en général il y a entre les diverses zones une bande de distances non occupée d'une largeur de 0,1 Å environ. La zone des ferromagnétiques est donc bien séparée des autres zones. Exceptionnellement les distances de deux ferromagnétiques ($FeBe_2$ et Fe_2Zr) se situent en plein dans la zone a. fe.

3. La zone des ferromagnétiques est étroite pour Ni et particulièrement étroite pour Co ; elle est large pour Fe et Mn.

4. La limite inférieure de la zone des ferromagnétiques augmente régulièrement du nickel au chrome.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Forrer. — *J. de Phys.*, 1939, **10**, 181 et 1940, **1**, 74.
(2) P. Tagland. — *Ann. de Phys.*, 1952.
(3) R. Forrer. — *J. de Phys.*, 1951, **12**, 402.
(4) R. Forrer. — *C. R.*, 1951, **232**, 1746.
(5) R. Forrer. — *J. de Phys.*, 1933, **4**, 109.
(6) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.
(7) C. Stoner. — *Phil. Mag.*, 1932, **15**, 1018.
(8) L. Néel. — *Ann. de Phys.*, 1936, **5**, 232.
(9) R. Bernier. — *Thèse Lille*, 1950.
(10) C. Guillaud. — *C. R.*, 1946, **222**, 1170.
(11) C. Guillaud. — *Thèse Strasbourg*, 1943.
(12) R. Hocart et M. Fallot. — *C. R.*, 1936, **203**, 1062.
(13) A. Meyer et P. Taglang, inédit.
(14) Ewald et collaborateurs. — *Strukturberichte.*
(15) J. d'Ans et E. Lax. — *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.*
(16) A. Meyer et P. Taglang, inédit.
(17) A. Meyer et P. Taglang. — *C. R.*, 1951, **232**, 1545.
(18) R. Forrer, R. Baffie et P. Fournier. — *J. de Phys.*, 1945, **6**, 71.
(19) K. E. Fylking. — *Arkiv för Kemi, Miner. och Geol.*, 1934, **11** B, n° 48.
(20) C. Guillaud et Crevaux. — *C. R.*, 1947, **224**, 266.
(21) R. Kiesling. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 146.
(22) C. Guillaud et Barbazet. — *C. R.*, 1946, **222**, 1224.

Manuscrit reçu en juin 1951.

DÉTECTION DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DES NIVEAUX ATOMIQUES EXCITÉS. STRUCTURE DU NIVEAU $6\,^3P_1$ DE L'ATOME DE MERCURE

Par JEAN BROSSEL [1]

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

L'étude de la structure interne des noyaux a progressé de façon considérable au cours des dernières années, et parmi les données les plus utiles relatives à ce problème, les résultats des mesures précises de moments magnétiques nucléaires, de spins et de structures hyperfines (moments quadrupôles) se trouvent encore au premier plan (1).

A ce jour, ces déterminations ont été faites essentiellement en utilisant les méthodes de la « résonance magnétique » opérant sur les jets atomiques (2) ou sur les liquides et solides diamagnétiques (3). Récemment les « résonances quadrupolaires » (4) ont ajouté une méthode prometteuse en plein développement.

Toutes ces méthodes étudient l'état fondamental des atomes, ou quelques états métastables à très longue durée de vie. On peut résumer essentiellement ainsi les méthodes de résonance magnétique : l'atome étant placé dans un champ permanent H_z, on induit des transitions dipolaires magnétiques, entre les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental, à l'aide d'un champ magnétique de haute fréquence H_1

Lorsqu'une dissymétrie de population existe entre les niveaux Zeeman, soit spontanément (facteur de Boltzman dans les expériences de Bloch, Purcell (3)) soit parce qu'elle est créée artificiellement (sélecteur magnétique dans la méthode de Rabi (2) des jets atomiques) l'effet des transitions induites par un champ magnétique oscillant est de changer la population relative des niveaux Zeeman. Par suite, toute propriété physique dépendant de cette population relative pour son existence ou sa grandeur, change lorsque les conditions de

[1] Travail effectué au Massachusetts Institute of Technology sous la direction de F. BITTER.

la résonance magnétique sont remplies et peut être utilisée pour sa détection (susceptibilité magnétique ou trajectoires des atomes dans les deux cas mentionnés plus haut).

Il était désirable d'étendre le principe même de ces méthodes aux états excités. F. Bitter (5) suggéra cette étude et souligna son importance. Tel était le but de notre travail. Nous donnons ci-après l'analyse théorique de la méthode et nous décrivons en détail les effets expérimentaux observés (6) relatifs au niveau $6\,^3P_1$ de l'atome de mercure. La méthode de détection utilisée a été préconisée par Kastler-Brossel (7). Elle est basée sur les propriétés depuis longtemps connues (8) de l'excitation optique d'un niveau par résonance ou par excitation par échelons.

L'excitation en lumière polarisée, ou simplement à l'aide d'un faisceau de lumière dirigée, fournit une dissymétrie initiale de population entre les sous-niveaux Zeeman de l'état *excité*. Le degré de polarisation de la lumière réémise par émission spontanée, dépend de cette population relative, et change par suite quand la résonance magnétique a lieu dans l'état excité. L'état de polarisation de la radiation optique réémise est la grandeur physique utilisée pour la détection.

Des effets différents ont été proposés comme moyen de détection (9) : ce sont des changements de fréquence dans la radiation optique émise partant du niveau où la résonance magnétique a lieu, ou y aboutissant. Leur détection exige un pouvoir de résolution considérable. Ces effets ont cependant été observés dans les spectres moléculaires, dans la région des ondes centimétriques, dans un cas quelque peu analogue (10).

Analyse de la méthode.

L'étude fut effectuée sur la vapeur de mercure. Trois échantillons furent utilisés — mercure naturel, échantillons enrichis en Hg^{199} et en Hg^{201} — les concentrations isotopiques sont fournies dans le tableau I.

La température du queusot de la cuve de résonance contenant le mercure était contrôlée par un bain de glace fondante à 0° C, et les expériences rapportées ci-après utilisaient l'excitation optique π (raie de résonance 2 537 Å polarisée avec le vecteur électrique parallèle au champ magnétique permanent H_z et tombant sur la cuve de résonance perpendiculairement à H_z (voir fig. [illegible]).

La notation σ^+ (ou σ^-) se rapporte à la lumière circulaire droite (ou gauche), σ désignant les radiations σ^+ et σ^- prises ensemble.

Le niveau étudié ainsi était l'état excité $6\,^3P_1$, atteint directement par excitation optique de la raie d'intercombinaison 2 537 A ($6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$).

Tableau I. — *Concentrations isotopiques.*

Echantillon	Masse	Isotopes pairs	Hg^{199}	Hg^{201}
Mercure naturel . . .	10 g.	69,8 0/0	17 0/0	13,2 0/0
Echantillon 199 . . .	0,1	32,27	62,51	5,23
Echantillon 201 . . .	0,1	37,33	4,76	57,9

Echantillons fournis par la U. S. Atomic Energy Commission.

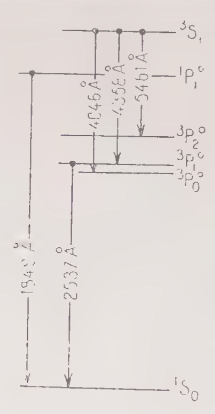


Fig. 1*a*.

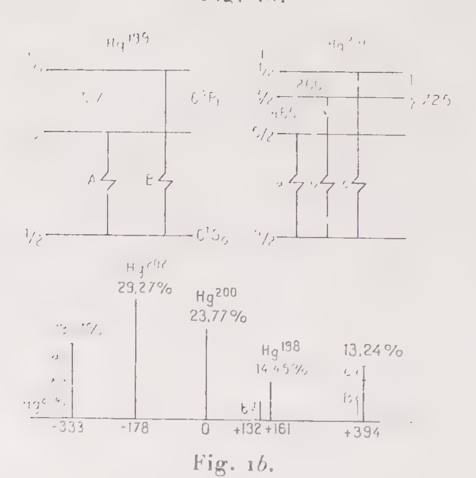


Fig. 1*b*.

N. B. — Les intervalles hyperfins sont en millièmes de cm^{-1}.

La figure 1*a* montre quelques-unes des transitions du mercure et la figure 1*b*, la structure hyperfine de la raie 2 537 (avec l'origine des composantes), telle qu'elle est donnée par Schuler et Keyston (11).

L'état fondamental $6\,^1S_0$ est diamagnétique. Les probabilités de transition optiques ont été calculées à l'aide des formules de Hill (12) et Inglis (13) et sont données sur la figure 2.

Sur ce diagramme, les lignes verticales correspondant à $\Delta m_1 = 0$ ont l'état de polarisation π en émission et absorption ; celles inclinées à droite correspondent à $\Delta m_F = +1$ et sont des raies σ^+.

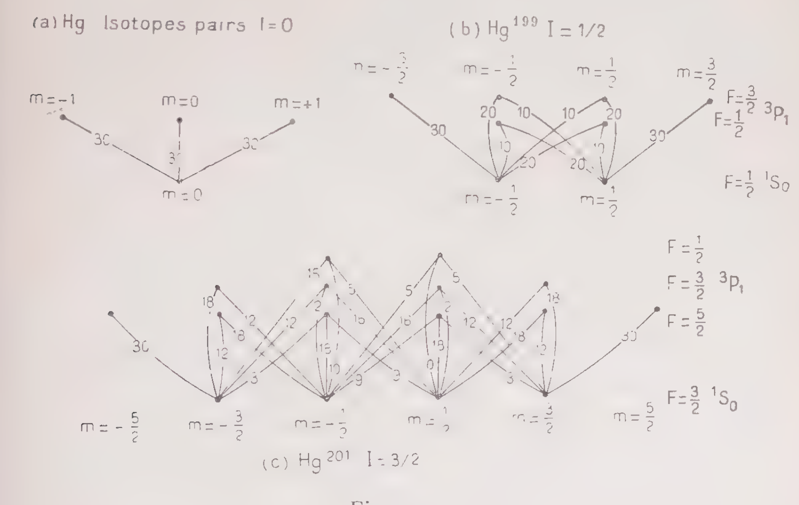


Fig. 2.

Considérons pour simplifier le cas des isotopes pairs (I = 0, voir fig. 2). L'excitation π n'amène qu'à l'état médian supérieur, celui où $m_F = 0$, et la radiation réémise consiste uniquement en une composante π.

Il n'est pas nécessaire que la raie excitatrice soit étroite — elle peut recouvrir les trois composantes $\sigma^+\pi\sigma^-$ — son état de polarisation à lui seul assure la sélectivité de l'excitation du niveau $m_F = 0$. Ceci fournit une dissymétrie initiale, que l'expérience de résonance magnétique va modifier : un champ de radiofréquence permet d'induire des transitions en $m_F = \pm 1$, quand la condition de « résonance magnétique » est remplie. Dans ces conditions l'intensité π réémise diminue et l'intensité σ augmente de la même quantité. Ce sont ces changements relatifs qui sont utilisés pour la détection.

Effet des collisions.

L'explication précédente serait entièrement correcte, si les collisions entre atomes ne dépolarisaient fortement la lumière de résonance. Elle serait valable, par exemple, dans un jet atomique, ou dans de très faibles pressions de vapeur. A — 15° C, la pression de vapeur de mercure est assez basse, et les collisions sur les parois assez rares, pour que le degré de polarisation ait la valeur théoriquement prévue (14).

Mais, il n'en est pas ainsi à 0° C. Les collisions de deuxième espèce transfèrent une proportion appréciable des atomes, avant qu'ils ne réémettent, du niveau $m = 0$ aux niveaux $m = \pm 1$.

L'effet des collisions est donc de réduire la dissymétrie de population entre les niveaux $-1, 0, +1$ mais, de laisser néanmoins un large excès dans l'état $m = 0$. La théorie de cette dépolarisation par collisions ne semble pas avoir été faite de façon satisfaisante. Nous n'avons pas cherché à l'étudier. Nous nous sommes contentés d'admettre les deux hypothèses simples suivantes : l'effet des collisions est : *a*) de réduire la durée de vie de l'état $6\,^3P_1$ (faiblement d'ailleurs); *b*) de réduire le degré de polarisation de la lumière émise, et par suite, la grandeur des signaux obtenus (à cause de l'égalisation partielle de population des niveaux qu'elles provoquent). Ce dernier effet change d'un isotope à l'autre, ou, pour un même isotope, d'un niveau hyperfin à l'autre. On peut s'attendre à ce que les rapports d'intensité calculés ne soient pas satisfaits, ce qui est en général le cas.

Dans un but de simplicité, nous admettons donc, à partir de ce point, que nous pouvons tenir compte des collisions, en utilisant des constantes ajustées tenant compte des deux hypothèses précédentes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. Schmidt. — *Zeits. f. Phys.*, 1937, **106**, 356.
A. Bohr. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1109.
F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1326 et **76**, 150.
A. Bohr et V. F. Weisskopf. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 95.

(2) I. I. Rabi, S. S. Millman, P. Kusch, J. R. Zacharias. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 318, 495 et 1939, **55**, 526.
J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey Jr, J. R. Zacharias. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 728.

(3) F. Bloch. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 474.
N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679.

(4) H. G. Dehmelt et H. Kruger. — *Zeits. f. Phys.*, 1951, **130**, 356, 371, 385 (ou d'autres références sont données).
R. Livingston. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 289.

(5) F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 833.
(6) J. Brossel, P. Sagalyn, F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 196-225.
(7) J. Brossel, A. Kastler. — *C. R.*, 1949. **229**, 1213.
(8) Voir par exemple :
A. C. G. Mitchell, M. W. Zemansky. — *Resonance Radiation and excited atoms*, 1934. Cambridge University press.
P. Pringsheim. — *Fluorescence and Phosphorescence*, 1949. Interscience publishers Inc., New-York.
A. Kastler. — *Thèse Annales de Physique*, 1936 [11], **6**, 663.
(9) F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 833.
M. H. L. Price. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 136.
(10) C. H. Townes et S. H. Autler. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 340.
(11) H. Schuler, J. E. Keyston. — *Zeits. f. Phys.*, 1931, **72**, 423.
(12) E. L. Hill. — *Proc. of the Nat. Acad. of Sciences U. S. A.*, 1929, **15**, 779.
(13) D. R. Inglis. — *Zeits. für Phys.*, 1933, **84**, 466.
(14) Von Keussler. — *Ann. der Physik*, 1927, **82**, 793.

CHAPITRE II

CALCUL DE LA FORME DE LA RAIE

La forme de la raie a été calculée de la manière suivante (1) M. I. T. Technical report 176). Le problème est celui de la réorientation d'un moment magnétique par un champ de radiofréquence. Il a été traité, dans le cas du spin 1/2, par Rabi (2) qui a donné la forme algébrique de la probabilité de transition. Majorana (3) a montré que le cas d'un spin quelconque peut s'exprimer en fonction du précédent, et a fourni l'expression de la probabilité de transition, résumée dans la formule classique (1) ci-après.

Le cas envisagé est celui d'un moment cinétique F, placé dans un champ magnétique permanent H_z, et qui, dans l'état initial, est dans un de ses sous-niveaux Zeeman m_F. Un champ H_1, à angle droit de H_z, tourne uniformément autour de ce dernier, avec une vitesse ω et provoque des transitions vers le niveau m'_F.

La probabilité $P(F, m_F, m'_F, t)$ de trouver un système de moment résultant F (et dont on sait qu'il avait l'orientation m_F à l'instant zéro) dans l'état m'_F à l'instant t est :

$$(1)\quad \begin{cases} P(F, m_F, m'_F, t) = \left(\cos\frac{\alpha}{2}\right)^{4F} (F+m)!\,(F+m')!\,(F-m)!\,(F-m')! \\ \qquad \times \left[\sum_{n=0}^{2F} \frac{(-1)^n \left(\tan\frac{\alpha}{2}\right)^{2n-m+m'}}{n!\,(n-m+m')!\,(F+m-n)!\,(F-m'-n)!}\right]^2 \end{cases}$$

expression dans laquelle :

$$(2)\left\{\begin{aligned} &\sin\frac{\alpha}{2} = P(1/2,\, 1/2,\, -1/2,\, t) \\ &= \frac{\left(\frac{\omega}{\gamma H_1}\right)^2}{1+\left(1+\frac{H_z}{H_1}\right)^2} \times \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2} \times \sin^2\frac{1}{2}\sqrt{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2}\,.\,t \end{aligned}\right.$$

comme il résulte du calcul de Rabi.

La notation est la suivante :

ω vitesse angulaire du champ tournant H_1 ;

$\omega_0 = \gamma H_z = g_F \frac{e}{2\,mc} H_z$

où γ est le rapport gyromagnétique exprimé en fonction des constantes universelles et du coefficient de Landé g_F.

Ce dernier se calcule à l'aide des formules classiques, valables pour le couplage rigide IJ (nécessité imposée par l'hypothèse de l'existence de $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$).

Les valeurs de g_F à utiliser dans chaque cas, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

	I	F	g_F
Isotopes pairs . . .	0	1	$\frac{3}{2}$
Hg^{199}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2
		$\frac{3}{2}$	1
Hg^{201}	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1
		$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{5}$
		$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{5}$

Valeurs de g_F : Etat $6\,^3P_1$, $L = 1$, $S = 1$, $J = 1$.

Au voisinage de la fréquence de résonance et chaque fois que $H_z \gg H_1$, l'équation (2) prend la forme :

$$(3)\quad P(1/2,\, 1/2,\, -1/2,\, t) \simeq \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2}\sin^2\frac{1}{2}\sqrt{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2}\,.\,t.$$

Cette formule donne aussitôt l'ordre de grandeur du champ de radiofréquence nécessaire pour produire des effets observables. Il

faut que la probabilité de transition soit appréciable au bout d'un temps qui soit de l'ordre de la durée de vie T_e. Dans notre cas avec une durée de vie de 10^{-7} sec., des champs de radiofréquence de l'ordre du gauss sont nécessaires.

Une remarque est ici nécessaire. Les formules de Rabi et de Majorana représentent une solution exacte de l'équation de Schrœdinger. Elles ne sont pas obtenues par la théorie des perturbations. Elles sont donc valables pour de grandes valeurs de H_1 et des valeurs du temps que l'on peut prendre infinies.

Lorsque le champ de radiofréquence n'est pas un champ tournant, mais un champ oscillant linéaire, on peut le décomposer en deux champs tournants dont l'une des composantes produit les transitions. Les formules précédentes s'appliquent donc, mais, dans ce cas, la composante tournante « inactive » a un effet non négligeable, parce qu'elle affecte la valeur moyenne dans le temps, du champ efficace. Ce cas a été analysé en détail par Bloch-Siegert (4), qui ont donné les formules correspondantes du déplacement de la résonance. Expérimentalement, nous utilisions un champ linéaire. L'effet Bloch-Siegert est toujours faible, et peut être négligé la plupart du temps. Nous l'avons observé cependant, et nous reviendrons sur ce point plus tard.

Maintenant, si n est le nombre de quanta absorbés et réémis par seconde (dans l'état stationnaire) ndt atomes sont excités optiquement au niveau (F, m) pendant l'intervalle dt à l'instant o. Après le temps t leur nombre est réduit à $n.dt.e^{-\frac{t}{T_e}}$ par émission spontanée puisque la durée de vie T_e de tous les sous-niveaux Zeeman d'un état quantique est la même.

Ces moments cinétiques F sont restés dans le champ de radiofréquence pendant le temps t et le nombre total qui a été transféré en (F, m') est par suite :

$$dN_{m'} = n.dt.e^{-\frac{t}{T_e}}P(F, m, m', t).$$

Après un temps d'excitation optique très long, la population totale du niveau (F, m') est donc :

$$(4) \qquad N_{m'} = \int_0^{\infty} n.P(F, m, m', t)e^{-\frac{t}{T_e}}dt.$$

Les intensités lumineuses réémises par émission spontanée à partir de (F, m') vers le sous-niveau m'_1 de l'état fondamental sont proportionnelles à :

$$A_{m'm'_1}N_{m'}$$

$A_{m'm'_1}$ étant les probabilités de transition optiques portées dans la figure 2.

La vitesse d'excitation n se déduit de la condition de régime stationnaire :

$$n = \frac{N_m}{T_e}$$

expression dans laquelle N_m est le nombre d'atomes dans l'état excité (F, m) :

$$N_m \sim A_{m_1 m} N_{m_1} I_0$$

$\begin{cases} I_0 \text{ intensité de la lumière excitatrice,} \\ N_{m_1} \text{ population du sous-niveau } m_1 \text{ de l'état fondamental.} \end{cases}$

Les valeurs de N_{m_1} sont les suivantes :

$$N_{m_1} \begin{cases} N_{\text{pairs}} & \text{pour les isotopes pairs,} \\ \dfrac{N_{199}}{2} & \text{pour l'isotope 199,} \\ \dfrac{N_{201}}{4} & \text{pour l'isotope 201,} \end{cases}$$

N_{pairs}, N_{199}, N_{201} étant les pourcentages d'isotopes pairs, 199 et 201.

L'intégration de l'équation (4) fournit les changements (dans l'intensité optique réémise) qui sont provoqués par le champ de haute fréquence, et la forme même de la courbe de résonance. Les calculs de ce type ont été effectués de façon systématique de manière à couvrir les cas rencontrés avec les divers isotopes du mercure, dans les différents niveaux hyperfins et utilisant tous les types possibles d'excitation optique (π, σ^+, σ^-) et les divers types possibles de détection. Les résultats ont été résumés de façon à être facilement utilisables et ont été publiés en détail en leur temps (voir référence 1 de ce chapitre, qui sera donnée désormais directement dans le texte sous la forme : MIT Report 176). Les points essentiels seuls seront brièvement rappelés dans la suite de cet exposé.

Lorsque l'excitation optique comporte plusieurs composantes, les effets dus à chacune d'entre elles sont calculés séparément, et les intensités finales obtenues ajoutées. Dans ce cas l'intensité I_0 de la source doit être connue pour chaque longueur d'onde. Nous n'avons pas fait expérimentalement l'étude correspondante, et les calculs ont été conduits en faisant l'hypothèse d'une raie large (« broad line excitation »). Il y a là une raison supplémentaire pour que les rapports d'intensité expérimentaux diffèrent des valeurs calculées sur la base de l'hypothèse simplificatrice précédente.

Les effets prévus ont été observés sur les isotopes pairs, Hg^{199} (F = 1/2), Hg^{201} (F = 3/2 et F = 5/2) et sont décrits dans les chapitres suivants.

Dans le cas où les niveaux énergétiques de l'atome entre lesquels nous étudions des transitions sont exactement équidistants (effet Zeeman en champ faible), le champ de radiofréquence H_1 provoque des transitions de l'un des sous-niveaux Zeeman (F, m) à tous les autres (F, m'), (F, m''), ... Comme nous l'avons mentionné, la probabilité de transition $P(F, m, m', t)$ est alors donnée par la formule de Majorana. Nous appellerons les résonances correspondantes, les résonances de type Majorana.

Dans d'autres cas, les niveaux énergétiques ne sont plus équidistants ; c'est le cas des sous-niveaux Zeeman dans un champ assez fort pour découpler I et J. C'est encore le cas quand on étudie les transitions entre niveaux hyperfins du type $(F, m) \rightarrow (F', m')$. Le champ de radiofréquence H_1 provoque alors des transitions où 2 niveaux seulement $(m \rightarrow m')$ entrent en jeu. L'expression donnant la probabilité de transition est encore calculable, et a été donnée explicitement (5). La formule (2) de Rabi est un cas particulier où cette situation se rencontre. On trouve pour la probabilité de transition entre les niveaux p et q :

$$(3a) \qquad P(p, q, t) = \frac{b_{pq}^2}{b_{pq}^2 + (\omega - \omega_0)^2} \sin^2 . \frac{1}{2} \sqrt{b_{pq}^2 + (\omega - \omega_0)^2} . t$$

dans laquelle :

- b_{pq} est l'élément de matrice de la perturbation $< p \mid H_1 \mid q >$ divisé par h,
- ω est la vitesse angulaire de H_1, et
- ω_0 celle relative à la résonance.

Ce cas conduit à des raies ayant la « forme naturelle » de Lorentz, comme nous le verrons.

Les transitions entre niveaux hyperfins ont été calculées en tenant compte de ces remarques. Les effets prévus (MIT. Report 176) ont une grandeur comparable à celle d'effets déjà observés. Les mesures de structures hyperfines d'états excités doivent donc être possibles. Nous n'avons pas encore abordé expérimentalement leur étude et ne les mentionnerons pas dans le compte rendu actuel.

Il existe enfin un 3e cas intermédiaire que nous avons rencontré pour Hg^{199} (F = 3/2) et pour Hg^{201} (F = 5/2), où les états énergétiques de l'atome, bien que n'étant pas rigoureusement équidistants (découplage IJ très faible) présentent des différences de fréquence de l'ordre de la largeur naturelle du niveau. La probabilité de transition pour ce cas n'est pas connue. Aux grandes valeurs du champ H_1 des transitions de type Majorana se produisent néanmoins et les caractères généraux du premier cas se maintiennent. Ceci se confirme expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. Bitter, J. Brossel. — A new « double resonance » method for the investigation of atomic and nuclear moments. Part I. Theory of effects in mercury vapor. *Technical report nº 176*. Research Laboratory of Electronics Massachusetts Institute of Technology (1950).
(2) I. I. Rabi. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 652.
(3) E. Majorana. — *Nuovo cimento*, 1932, **9**, 43.
(4) F. Bloch, A. Siegert. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 522.
(5) B. T. Feld et W. E. Lamb Jr. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 15.

CHAPITRE III

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage utilisé est illustré dans la figure 3.

La source lumineuse est une lampe Hanovia basse pression à

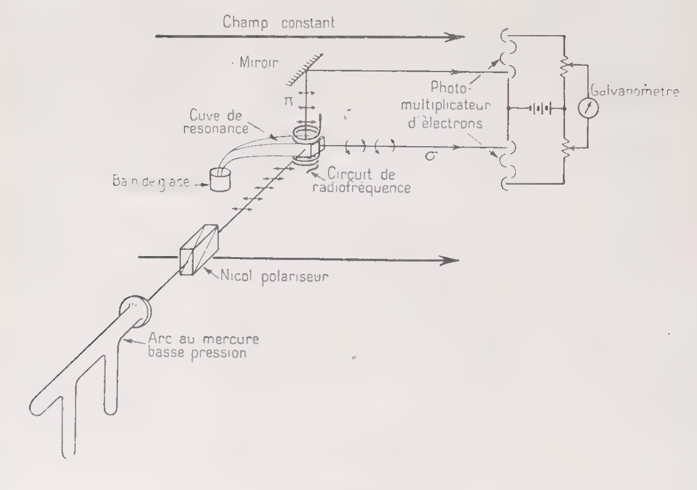


Fig. 3.

vapeur de mercure, opérée à 100-200 mA., refroidie par un jet d'air comprimé. Un faisceau lumineux parallèle est formé avec une lentille

de quartz ou de fluorine et couvre un polariseur de Glazebrook collé à la glycérine (face d'entrée de 2 × 2 cm.). Le faisceau incident, à angle droit du champ magnétique H_z, tombe sur une des 5 faces planes d'une cuve à résonance en quartz. Ces faces forment un cube dont la 6e face est étirée en forme de piège à lumière. La goutte de mercure avait sa température contrôlée à 0° C. L'évacuation de la cuve fut effectuée avec soin, elle donna des résultats reproductibles au cours de périodes de plusieurs mois, et identiques à ceux obtenus avec d'autres échantillons de mercure utilisés par la suite pour les études sur Hg^{199} et Hg^{201}.

Les champs de radiofréquence intenses utilisés sont un test excellent de la qualité de la cuve à résonance. A 0° C elle ne s'illumine pas dans les champs les plus intenses que nous avons utilisés, s'il n'y a aucune impureté gazeuse ou aucune trace de mercure métallique dans la partie soumise au champ H_1.

La source lumineuse était placée de façon à utiliser une colonne émettrice d'environ 10 cm. d'épaisseur, assurant une largeur considérable à la raie excitatrice.

Le champ magnétique H_z était produit par des bobines sans fer formant une combinaison Helmholtz. Elles permettaient d'atteindre des champs de l'ordre de 800 gauss, mais nous nous sommes limités à des valeurs beaucoup plus faibles, n'allant qu'exceptionnellement à 300 gauss. L'alimentation était par batteries au plomb.

Deux systèmes de bobines Helmholtz furent utilisés. Le premier servit aux mesures sur la forme de la raie et sur la durée de vie. L'uniformité du champ H_z, sur un volume de 3 × 3 × 3 cm. occupé par la cuve de résonance, était d'environ 1/1 000. La valeur absolue du champ ne fut pas mesurée dans ce cas-là, à cause de la difficulté d'obtenir des résonances protoniques pour les faibles valeurs du champ utilisé, dans des conditions d'uniformité aussi mauvaises.

Le deuxième système de bobines Helmholtz dont nous nous sommes servis donnait au contraire une uniformité du champ d'au moins 1/10 000 sur le même volume. L'étalonnage du champ H_z fut fait en utilisant des résonances protoniques à 1,614; 0,817 : 0,584 et 0,353 mégahertz, et le champ magnétique terrestre fut évalué par mesure de 2 résonances à la même fréquence (0,353 mégahertz), le courant dans les bobines d'Helmholtz étant renversé.

Le nicol permettait de polariser la lumière parallèlement au champ H_z (excitation π), ou à angle droit (excitation σ). On observait la raie de résonance (2 537 A) dans la direction de H_z (composante σ) ou à angle droit $\left(\frac{\sigma}{2} + \pi\right)$.

Le champ de radiofréquence H_1 était établi à angle droit de H_z par 2 bobines formant approximativement une combinaison Helmholtz

dans laquelle était placée la cuve à résonance. Chacune était faite de 2 ou 3 tours de tube de cuivre (3 à 5 mm. de diamètre) refroidi par eau, le diamètre de la bobine étant d'environ 5 cm. Elles étaient montées en parallèle (ou en série, aux plus basses fréquences), un condensateur ajustable permettant de régler le circuit sur la fréquence excitatrice. Un transformateur H. F., ajusté à la position de couplage donnant la transmission maximum de puissance, fournissait le courant de radiofréquence. La liaison à l'oscillateur était un coaxial dont l'impédance caractéristique était choisie égale à l'impédance de charge de l'oscillateur. Celui-ci était contrôlé par quartz, et des puissances H. F. de 100 watts furent utilisées à l'occasion.

La détection optique se faisait au multiplicateur électronique (I. P. 28) dont le courant de sortie était envoyé directement dans un galvanomètre.

Deux montages optiques furent utilisés. Au début, les changements de l'intensité σ totale étaient observés. Il existe toujours un signal σ, à cause de la dépolarisation par collisions, et à cause de la présence des isotopes impairs. Le fond continu σ, outre le bruit de fond qu'il engendre dans le multiplicateur, suit les fluctuations d'intensité de la source dont la stabilité fut trouvée expérimentalement, au cours de longues périodes, être de l'ordre de 3 o/o. Les changements $d\sigma$ plus petits que cela étaient donc difficiles à mesurer. Pour éviter cette imprécision, le dispositif de balance optique décrit ci-après fut adopté (fig. 3). Il utilise 2 photomultiplicateurs d'électrons I. P. 28. Le montage a été décrit à peu près à la même époque par Oldenberg et Broida (1). Nos conclusions confirment leurs résultats et sont conformes à ce que l'on peut attendre d'un tube I. P. 28 (2).

Un photomultiplicateur recevait la composante σ et l'autre la composante π (ou $\pi + \sigma/2$). Les résistances d'anode étaient ajustées de façon à ce qu'aucun courant ne passe dans le galvanomètre. Les fluctuations de la source sont complètement éliminées, le galvanomètre ne déviant pas entre l'éclairement nul et l'éclairement total de la cuve à résonance. Il en est ainsi pour toute fluctuation proportionnelle de l'intensité des 2 faisceaux. Au contraire, quand la résonance magnétique a lieu, I_σ augmente et I_π diminue : la déviation du galvanomètre donne directement les changements d'intensité ΔI_σ calculés précédemment ($\Delta I_\sigma + \Delta I_\pi = 2\Delta I_\sigma$). La réponse est linéaire. Des galvanomètres ayant des sensibilités de 10^{-10} et 10^{-11} amp./mm. (à 1 m.) furent utilisés ; leurs périodes étant 10 et 40 sec. Les fluctuations de zéro, dues au bruit de fond étaient voisines des valeurs théoriques. Il est probable qu'une partie du bruit est engendrée dans la cuve à résonance, il s'agit de fluctuations spontanées du degré de polarisation. Ce montage a fonctionné de manière très fidèle et repro-

ductible pendant toute la période d'étude. Son usage a réduit par 30 les fluctuations incohérentes du zéro que l'on avait par observation directe sur un seul faisceau.

La gamme des fréquences couvertes allait de 50 à 150 mégacycles/sec. Des courbes de résonance telles que celles de la figure 6 furent obtenues. Elles donnent à une fréquence donnée les déviations du galvanomètre (proportionnelles à ΔI_σ), en fonction du champ magnétique H_0 que l'on faisait varier autour de la valeur de résonance. En fait, nous portions, en abscisse, le courant dans les bobines d'Helmholtz. Il était mesuré à 1/10 000 près, à l'aide d'un potentiomètre Leeds-Northrup, le shunt étant maintenu à 0° C.

Les courbes de la figure 6 ont été prises avec les isotopes pairs, à 144 mc/sec. Chaque courbe correspond à une amplitude donnée du champ de radiofréquence H_1.

Deux effets apparaissent nettement : quand H_1 augmente, l'intensité à résonance augmente régulièrement (elle atteint éventuellement une saturation que nous avons observée) et la largeur de la raie augmente.

Aux fortes valeurs de H_1, un renversement de la raie se produit, dont l'explication physique n'est pas simple, mais qui résulte de la formule (4) comme nous le verrons par ailleurs.

L'importance de ces faits nous a conduits à mesurer le champ H_1 en valeur relative. Assez de radio-fréquence était émise par le circuit résonant pour que l'on puisse induire un voltage mesurable aux bornes d'un circuit résonant placé en dehors des bobines d'Helmholtz (au voisinage de l'axe). Ce voltage est proportionnel à H_1 ; il était mesuré avec un voltmètre de crête. On pouvait ainsi mesurer H_1 à 1/100 près et le maintenir constant pendant la durée d'une mesure, en agissant, lorsque cela était nécessaire, sur le voltage de plaque de l'oscillateur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. Oldenberg et H. P. Broida. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 381.
(2) R. W. Engstrom. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 420.

CHAPITRE IV

DISCUSSIONS ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS A LA FORME DE LA RAIE DE RÉSONANCE

Ire Partie : Résultats du calcul.

La formule (1) de Majorana donne les valeurs suivantes pour les probabilités de transitions $P(F, m, m', t)$:

$$(5)\quad \begin{cases} P\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, t\right) = \sin^2 \frac{\alpha}{2} \\ P(1, 0, 1, t) = 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \\ P(1, 1, -1, t) = \sin^4 \frac{\alpha}{2} \\ P\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, t\right) = \sin^6 \frac{\alpha}{2}, \text{ etc...} \end{cases}$$

Elles ont été calculées en détail (MIT Report 176). La valeur explicite de $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ montre (formule 3) qu'aux faibles valeurs de H_1, $\sin^4 \frac{\alpha}{2}$ est négligeable devant $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$, etc...

C'est un fait général que dans le développement de $P(F, m, m', t)$ en fonction de $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$, le premier terme est un terme en $\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ lorsque $m' - m = \pm 1$, un terme en $\sin^4 \frac{\alpha}{2}$ lorsque $m' - m = \pm 2$, etc. Si bien que pour les faibles valeurs de H_1 les transitions ne se font qu'aux deux niveaux qui sont contigus au niveau initial (C'est la règle de sélection habituelle $\Delta m = \pm 1$ des transitions dipolaires magnétiques). Leur intensité est proportionnelle à H_1^2, tandis que pour $\Delta m = \pm 2$ elle est proportionnelle à H_1^4, etc. Il est bien évident cependant qu'au point de vue quantitatif la transition $(+1 \rightarrow -1)$ par exemple ne peut pas être décrite comme le résultat de deux transitions successives $(+1 \rightarrow 0)$ suivi de $(0 \rightarrow -1)$; elles ne sont pas indépendantes et présentent une relation de phase.

La forme de la raie est donc dans chaque cas définie par l'intégration de l'équation (4) où les formules correspondantes (5) ont été substituées.

Les résultats du calcul montrent (MIT Report 176) (lorsque l'excitation optique π comporte les composantes issues de tous les sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental et satisfait aux conditions de la « broad line excitation ») que la forme de la raie de résonance est

donnée, suivant les cas, par l'une des 3 quantités A, B, C, ci-après (ou par une combinaison linéaire de 2 d'entre elles).

$$
(6)\left\{
\begin{aligned}
A &= \frac{I_0}{T_e}\int_0^\infty e^{-t/T_e}\sin^2\frac{\alpha}{2}\,dt = \frac{1}{2}I_0\frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2+\left(\frac{1}{T_e}\right)^2+(\omega-\omega_0)^2}\\
B &= \frac{I_0}{T_e}\int_0^\infty e^{-t/T_e}\sin^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\frac{\alpha}{2}\,dt = A - C\\
&= \frac{I_0}{2}\frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2}\left(\frac{(\gamma H_1)^2}{\left(\frac{1}{T_e}\right)^2+4(\gamma H_1)^2+4(\omega-\omega_0)^2}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{(\omega-\omega_0)^2}{(\omega-\omega_0)^2+(\gamma H_1)^2+\left(\frac{1}{T_e}\right)^2}\right)\\
C &= \frac{I_0}{T_e}\int_0^\infty e^{-t/T_e}\sin^4\frac{\alpha}{2}\,dt\\
&= \frac{3}{2}I_0\frac{(\gamma H_1)^2}{4(\gamma H_1)^2+4(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{1}{T_e}\right)^2}\cdot\frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2+(\omega-\omega_0)^2+\left(\frac{1}{T_e}\right)^2}.
\end{aligned}
\right.
$$

La forme de la raie définie par A est celle correspondant à la transition $P\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, t\right)$. C'est aussi celle correspondant à la transition aux niveaux contigus ($\Delta m = \pm 1$) lorsque la perturbation H_1 est très petite $\left(\gamma H_1 \ll \frac{1}{T_e}\right)$. C'est enfin la forme de la raie, en général, lorsque 2 niveaux seulement entrent en jeu dans la transition. Il suffit de comparer la formule éq. (3) de Rabi à celle de Feld-Lamb (éq. 3*a*) pour s'en rendre compte. C'est la « forme naturelle » de la raie, telle qu'elle résulte des calculs classiques et de la théorie de Weisskopf-Wigner (1) mais dans laquelle il y a élargissement du niveau par le champ de radiation. On se trouve ici dans une région où la probabilité induite est du même ordre de grandeur, ou plus grande que le coefficient d'émission spontanée.

Nous avons rencontré ce cas expérimentalement dans l'étude des transitions $F = \frac{3}{2}$ de Hg^{201} à 144 mc/sec. : les fréquences $\left(\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}\right)$, et $\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right)$ sont alors complètement résolues et les résonances du type Majorana ne prennent plus place.

La forme de la raie définie par l'éq. (6)C correspond, pour les isotopes pairs du mercure, à la transition $(+1 \to -1)$ et serait observable avec une excitation σ^+ suivie de détection σ^-. Nous n'avons pas entrepris cette étude en dépit du fait que la loi de variation de l'intensité à résonance est une loi en H_1^4 et que la raie a une largeur intrinsèque plus faible, puisque C est le produit de 2 quantités de type A.

Enfin, la forme de la raie définie par l'éq. (6)B est celle qui correspond à la transition $(0 \rightarrow 1)$ pour les isotopes pairs. C'est aussi la forme que le calcul fournit pour les isotopes 199 et 201 (dans un champ H_2 très faible, le découplage IJ étant négligeable) dans les résonances $F = 3/2$ pour Hg^{199} et $F = 3/2$ et $5/2$ pour Hg^{201} lorsque toutes les composantes π sont utilisées pour l'excitation et que la détection se fait en lumière σ (Report 176, p. 5). Nous avons vérifié en détail cette forme de raie dans le cas des isotopes pairs, comme nous l'expliquons ci-après.

L'équation (6)B donne une courbe en cloche pour les valeurs de $\gamma H_1 < \frac{1}{\sqrt{8}T_e}$. Au-dessus de cette valeur, un renversement de la raie se produit — 2 maxima apparaissent symétriquement par rapport à la résonance — et pour $\gamma H_1 \gg \frac{1}{T_e}$, leur distance est $\gamma H_1 \sqrt{2}$.

Une saturation est atteinte lorsque $\gamma H_1 \gg \frac{1}{T_e}$. Nous nous sommes trouvés très près de ce cas, expérimentalement, l'intensité à résonance restait stationnaire lorsqu'on changeait H_1 dans de larges limites. Dans ce cas aussi le rapport de l'intensité aux maxima, à l'intensité à résonance tend vers $\frac{4}{3}$. Nous avons mesuré des valeurs allant jusqu'à 1,32.

Aucune des formules précédentes ne donne la forme de la raie dans le cas intermédiaire où l'on a une série de fréquences Zeeman très voisines, si bien que leur différence est de l'ordre de la largeur naturelle du niveau (cas du découplage faible IJ, rencontré dans Hg^{199} $(F = 3/2)$ et Hg^{201} $(F = 5/2)$ à 144 mégahertz par exemple).

IIe Partie : **Résultats expérimentaux.**

Isotopes pairs

Les vérifications expérimentales ont porté sur les points suivants : L'équation (6) donne pour l'intensité à résonance :

$$B = K \frac{(\gamma H_1)^2}{4(\gamma H_1)^2 + \left(\frac{1}{T_e}\right)^2} . \tag{7}$$

Un diagramme représentant la quantité $Y = \frac{H_1^2}{B}$ en fonction de $X = H_1^2$ fut tracé et est reproduit figure 4. On doit obtenir, d'après (7), une ligne droite, ce qui est bien le cas. Les différences observées sont toutes compatibles avec les erreurs de mesure. Le coefficient K étant arbitraire, et H_1 n'étant connu qu'en valeur relative, on ne peut pas

déduire des données précédentes la durée de vie T_e en valeur absolue. Il n'en est pas de même du paramètre sans dimension $\rho_{pair} = \gamma_{pair} H_1 T_e$ qui se déduit de la pente de la droite.

La formule (7) montre l'effet considérable du facteur γ. Elle explique pourquoi les résonances Hg^{199} ($F = 3/2$) et Hg^{201} ($F = 3/2$,

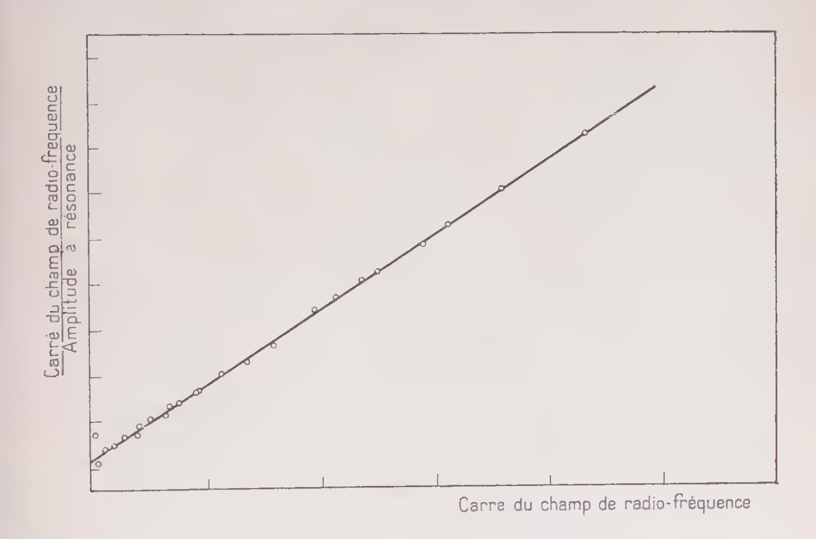


Fig. 4.

$F = 5/2$) sont beaucoup plus faibles et difficiles à observer et nécessitent des champs H_1 plus intenses.

La demi-largeur de la raie $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$ (largeur aux points où l'intensité est moitié de l'intensité à résonance) se calcule à partir de (6)B. Pour les valeurs $\gamma H_1 T_e \ll 1$ l'expression :

$$\Delta\omega^2 = \frac{4}{T_e^2}(1 + 5{,}8(\gamma H_1 T_e)^2) \tag{8}$$

représente une très bonne approximation. Elle montre l'effet d'élargissement de la raie par le champ de radiofréquence. On peut dire que les transitions induites « réduisent » la durée de vie des niveaux. Pour les très faibles valeurs de H_1, la largeur de la raie ($F, m \rightarrow F, m'$) est $\frac{2}{T_e}$. Elle est la somme des largeurs des 2 niveaux de départ et d'arrivée comme on devait s'y attendre.

Remarquons ici qu'aux fréquences de 150 mégahertz la largeur Doppler dans la vapeur de mercure est négligeable devant la largeur naturelle du niveau $6\,^3P_1$.

Un diagramme représentant $Y = \Delta\omega^2$ en fonction de $X = H_1^2$ est représenté figure 5. On obtient toujours des lignes droites pour les valeurs de $(\gamma H_1 T_e)$ pour lesquelles l'éq. (8) est applicable. Au delà, la formule plus exacte donnant $\Delta\omega^2$ fut utilisée avec d'excellents résultats.

La valeur extrapolée de $\Delta\omega$ pour H_1 nul donne la valeur de T_e,

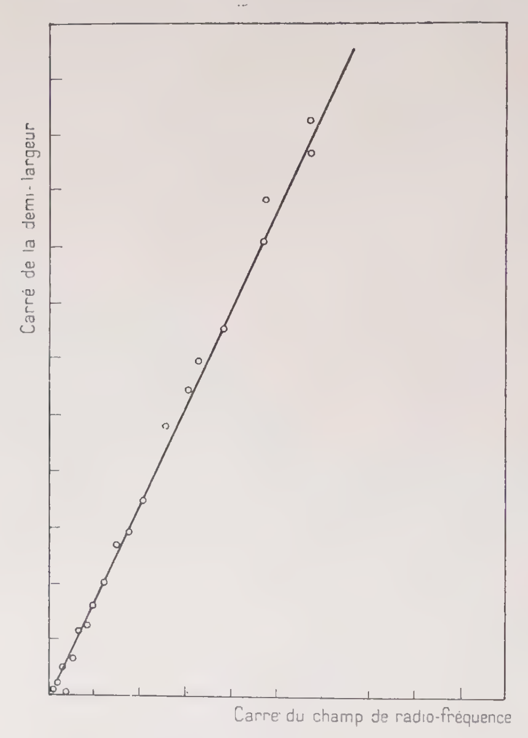


Fig. 5.

durée de vie du niveau $6\,^3P_1$ (sur la figure 5, l'origine des ordonnées n'est pas au croisement des axes des coordonnées) ; T_e peut être mesuré ainsi en valeur absolue puisque la fréquence ω est elle-même connue. Ces mesures furent faites à 50, 100, 120 et 144 mégahertz. La même valeur fut trouvée de façon constante avec une dispersion totale des résultats de l'ordre de 1 o/o. 7 mesures indépendantes furent faites.

Le coefficient 5,8 dans l'éq. (8) fut vérifié de la façon suivante. D'une série de courbes de résonances prises pour différentes valeurs de H_1, la droite (fig. 4) était obtenue et on en déduisait les valeurs

du paramètre $\rho = \gamma H_1 T_e$ pour chaque valeur de H_1 ; on les portait dans l'éq. (8). Les valeurs obtenues sont représentées par la droite tracée sur la figure 5. On voit que les points expérimentaux tombent très bien sur la droite théorique, les erreurs étant compatibles avec la précision des mesures.

La valeur obtenue par cette méthode pour les isotopes pairs, pour la durée de vie du niveau $6\,^3P_1$ est $1{,}55.10^{-7}$ sec.

Cette valeur est plus longue, de près de 30 o/o, que les valeurs obtenues par les méthodes conventionnelles de l'optique. Ces dernières s'échelonnent entre 0,9 et $1{,}2.10^{-7}$, les valeurs les meilleures semblant être les plus fortes. Nous ignorons l'origine de la différence. La méthode actuelle a au moins l'avantage d'éliminer l'effet Doppler et d'isoler le phénomène pur, sur chaque isotope séparément. Un bon nombre de méthodes optiques opèrent sur les ailes de la raie où les mesures sont fort délicates, ou bien, conduisent à des valeurs moyennes relatives à l'ensemble des isotopes. La méthode actuelle donne aussi la même valeur de la durée de vie pour les isotopes 199 et 201 (ce qui n'est pas toujours le cas pour les méthodes optiques (2)). Nous analyserons dans les chapitres suivants les mesures correspondantes.

La valeur vraie de la durée de vie est sans doute encore plus longue que la valeur précédente : les collisions et les inhomogénéités du champ magnétique (qui n'étaient pas négligeables dans ces mesures) étant deux causes de raccourcissement de la durée de vie.

La valeur de T_e ayant été ainsi déterminée, elle fut portée dans l'éq. (6)B et la vérification complète de la forme de la raie fut faite de la manière suivante.

Une série de courbes de résonance fut tracée expérimentalement et le diagramme correspondant de la figure 4 fut obtenu à partir des valeurs de l'amplitude à résonance. De ce diagramme le paramètre $\rho = \gamma H_1 T_e$ fut déduit pour la courbe correspondant à la plus grande valeur de H_1 (ce qui revient à mesurer indirectement γH_1 en unités absolues). Les amplitudes B étant mesurées en unités arbitraires, la constante de proportionnalité I_0, dans l'éq. (6 B, fut ajustée de façon que l'amplitude calculée soit égale à l'amplitude observée, à la résonance, pour cette courbe particulière (correspondant à la plus grande valeur de H_1).

Les paramètres T_e et I_0, étant ainsi déterminés une fois pour toutes et γH_1 mesuré, la courbe entière fut calculée en fonction de $(\omega - \omega_0)$.

Pour les autres valeurs de H_1, la nouvelle valeur H_1', déduite du rapport mesuré H_1'/H_1 était portée dans la formule (T_e et I_0 demeurant, bien sûr, inchangés) et l'ensemble des courbes calculées reproduit sur un diagramme de type figure 6. La figure 6 elle-même, représente en traits pleins les courbes théoriques résultant du calcul précédent. Les points sont les points expérimentaux. L'accord est

complet et laisse très peu de doute au sujet de l'interprétation donnée ici.

Les valeurs du paramètre $\rho = \gamma H_1 T_e$ dans les calculs précédents s'étageaient entre o et o,85. Nous avons utilisé des valeurs beaucoup plus grandes par la suite, mais les nombres précédents représentent les limites entre lesquelles la formule (6)B a été, en fait, vérifiée.

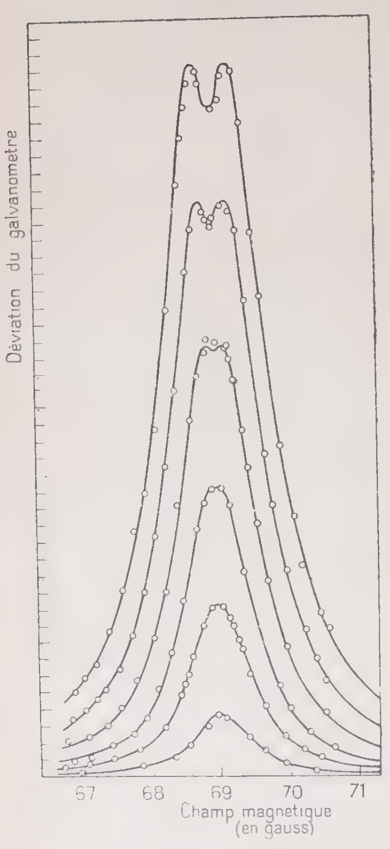


Fig. 6.

Les mesures faites à différentes fréquences nous permirent de vérifier que le champ résonant H_z est une fonction linéaire de la fréquence de résonance à 1/5 000 près.

A une fréquence donnée, la reproductibilité de la position de la résonance était de l'ordre de 1/10 000, ce qui correspond, à 70 gauss, à une mesure à 1/100 de la largeur naturelle de la raie.

A 50 mégahertz, il était possible d'obtenir des champs H_1 assez grands, leur amplitude était alors du même ordre de grandeur que le champ permanent H_z. Le champ H_1 utilisé, n'étant pas un champ tournant mais un champ linéaire ($2H_1$), nous pouvions nous attendre à un déplacement du type Bloch-Siegert (3) : à fréquence donnée, le champ résonant décroît quand l'intensité H_1 augmente, l'effet étant proportionnel à $\left(\frac{H_1}{2H_z}\right)^2$.

L'effet fut observé et est reproduit en figure 7. Nous avons trouvé que le déplacement est multiplié par 4 quand on double H_1. La vérification quantitative de la formule, cependant, requiert la connaissance de H_1 en gauss. Nous l'avons mesuré indirectement à partir de la distance des deux maxima $\gamma H_1\sqrt{2}$, pour la courbe la plus haute. Avec cette valeur les déplacements observés sont d'environ 30 o/o plus grands que ceux prédits par la formule de Bloch-Siegert. Il est douteux que la différence ait une signification réelle, à cause,

d'abord, de l'imperfection — dans ce cas particulier — des mesures de H_1 en gauss et, surtout, de l'ignorance où nous sommes de la forme réelle du champ oscillant : à cause des réflexions des champs de radiofréquence sur les parois métalliques des bobines d'Helmholtz produisant H_z, le champ H_1 n'était certainement pas linéaire, mais elliptique et possédait très probablement aussi une composante le long de H_z.

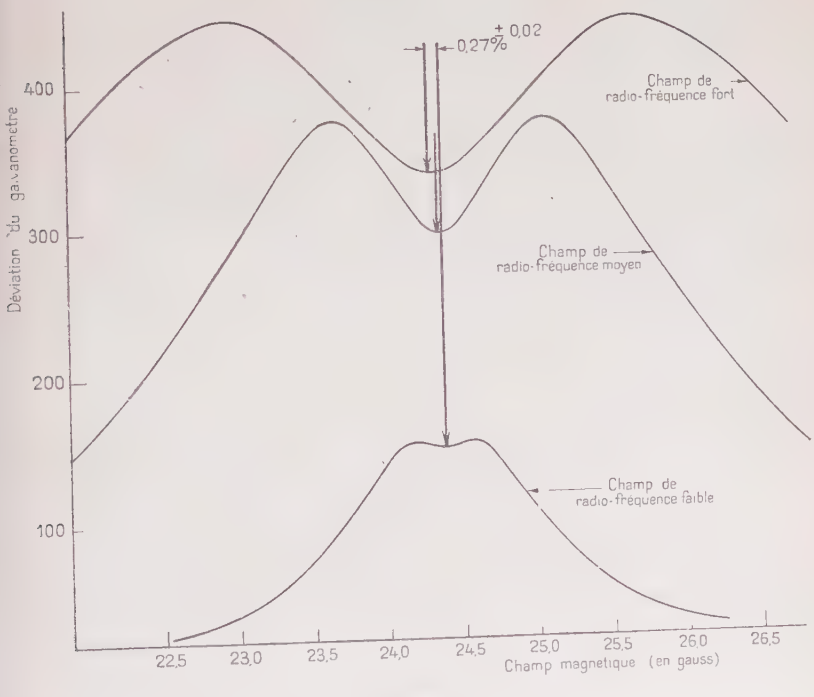


Fig. 7.

Le facteur de Landé fut mesuré pour les isotopes pairs en déterminant séparément la fréquence de résonance ν_{II} — 144,138 mc/sec — (à 1/10 000 près) et le champ résonant.

Dans ce but, l'étalonnage du champ H fut obtenu à l'aide des résonances protoniques aux fréquences 1,61436 ; 0,81793, 0,58490 et 0,35303 mégahertz. A cette dernière fréquence une 2e résonance fut mesurée lorsque le courant était renversé dans les bobines d'Helmholtz, permettant ainsi la détermination du champ terrestre. La courbe donnant la fréquence de résonance des protons, en fonction du courant dans les bobines d'Helmholtz, est une droite dont l'équa-

tion fut obtenue. On détermina séparément le courant de résonance du niveau $^3P_1$ à 144,138 mc/sec. La droite d'étalonnage permet alors de déterminer la fréquence de résonance des protons, ν_p dans le champ où la résonance magnétique du niveau $6\,^3P_1$ se produit à la valeur ν_{Hg}.

Le coefficient de Landé g_{Hg} est alors :

$$g_{Hg} = g_p \frac{m}{M} \frac{\nu_{Hg}}{\nu_p} .$$

Les valeurs adoptées ont été les suivantes :

g_p : coefficient de Landé (4) du proton : 5,5852,
$\frac{M}{m}$: rapport des masses du proton et de l'électron 1 835,979 (4).

Nous trouvons pour le coefficient de Landé du niveau $6\,^3P_1$ du mercure la valeur $1{,}4838 \pm 0{,}0004$ en excellent accord avec les déterminations optiques dans un champ de l'ordre de 30 000 gauss.

La résonance des protons fut obtenue avec un échantillon d'huile « nujol » de 1 cm³ environ à 350 Kc/sec.

Isotope 199

Le spin nucléaire de cet isotope est 1/2 et le niveau $6\,^3P_1$ comprend par suite 2 niveaux hyperfins $F = 1/2$ et $F = 3/2$. L'excitation π conduit dans ce cas à une égale population de sous-niveaux $m = 1/2$ et $m = -1/2$ de l'état excité. La résonance magnétique du niveau $F = 1/2$ n'apparaît donc pas avec ce type d'excitation (mais elle apparaîtrait en excitation σ^+ ou σ^-).

Par contre, la résonance $F = 3/2$ a pu être observée dans des échantillons de mercure naturel, et elle a été systématiquement étudiée sur un échantillon enrichi à 60 o/o en Hg^{199}. Le calcul de la forme de la raie a été fait pour les champs H_z très faibles. Lorsque l'excitation comprend les 2 composantes π, on obtient la formule (6)B donnant, pour les grandes valeurs de H_1, le renversement du type Majorana (MIT Report 176). De telles courbes ont effectivement été obtenues pour les fréquences de 50, 100 et 140 mc/s, mais nous n'avons pas tenté ici la vérification détaillée de la formule (6)B.

Une équation de type (7) donnant l'intensité à résonance :

$$B = K \frac{(\gamma H_1)^2}{4(\gamma H_1)^2 + \left(\frac{1}{T_e}\right)^2} \tag{7}$$

rend très bien compte des résultats expérimentaux.

Les diagrammes du type figure 4 permettent dans ce cas encore de déterminer le paramètre $\rho_{199} = (\gamma_{199} H_1 T_e)$. Des mesures systématiques

de ce type furent effectuées en même temps sur les isotopes pairs et 199 dans le but de vérifier la présence du facteur γ dans les formules. Si les isotopes pairs et 199 ont la même durée de vie T_e, à la même valeur de H_1, le rapport $\frac{\rho_{199}}{\rho_{\text{pairs}}}$ doit être égal au rapport $\frac{\gamma_{199}}{\gamma_{\text{pairs}}}$. Ceci se vérifie expérimentalement à mieux de 3 o/o et peut être pris comme indication du fait que les durées de vie sont, en fait, les mêmes pour les niveaux $^3P_1$ des isotopes pairs et $_{3/2}{}^3P_1$ de Hg^{199}.

En fait, une formule de type (8) s'applique en ce qui concerne la demi-largeur de la raie :

$$\Delta\omega^2 = \frac{4}{T_e^2}(1 + 5{,}8(\gamma_{199}H_1T_e)^2). \tag{8}$$

On trouve bien que $\Delta\omega^2$ est une fonction linéaire de H_1^2 ; qui plus est, la formule se vérifie à 10 o/o près, lorsqu'on y remplace $(\gamma_{199}H_1T_e)$ par sa valeur mesurée à partir de la figure 4 dérivée de l'éq. (7).

Mais ici, la valeur extrapolée de $\Delta\omega$ pour H_1 nul n'est *pas égale* à celle déterminée pour les isotopes pairs. La valeur trouvée est plus grande, et croît avec la fréquence à laquelle la résonance est observée.

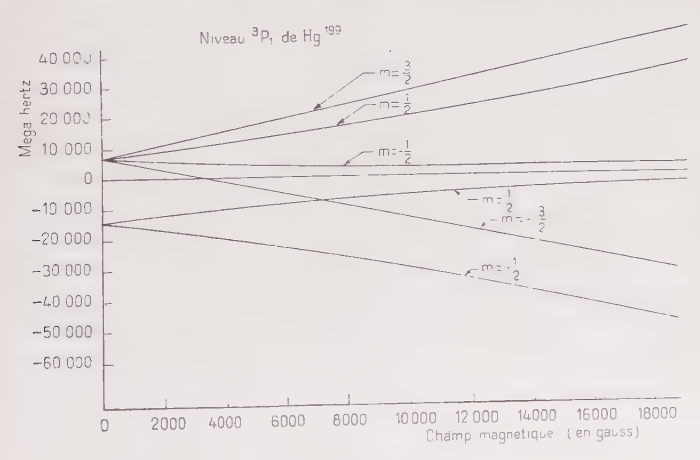


Fig. 8.

Ceci résulte de l'effet Paschen-Back hyperfin comme nous le verrons ci-après.

L'effet du découplage IJ fut analysé dans le but d'expliquer les résultats précédents. L'effet Paschen-Back fut calculé suivant la méthode d'Inglis (5).

Les courbes donnant l'énergie des niveaux Zeeman en fonction du champ H_z sont reproduites en figure 8.

Les fréquences des transitions étudiées (à l'intérieur du niveau $F = 3/2$) sont données ci-dessous :

$$(9) \quad \begin{cases} \nu\left(-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}\right) = \nu'\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right)}\right) \\ \nu\left(-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right) = \nu' \\ \nu\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right) = \nu'\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right)}\right) \end{cases}$$

expressions dans lesquelles :

ν' est la fréquence de Larmor correspondant au champ H_2 : $\left(\nu' = \frac{e}{4\pi\, mc} H_2\right)$,

$\eta\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right)$, fréquence de l'intervalle hyperfin :

$$\left(F = \frac{1}{2} \rightarrow F = \frac{3}{2}\right) - 22\ 000\ mc/\text{sec}.$$

La raie $\left(-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right)$ n'apparaît pas pour la même raison que la résonance $F = \frac{1}{2}$ et les fréquences $\left(-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}\right)$ et $\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right)$ diffèrent entre elles de la quantité $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \nu' \cdot \frac{\nu'}{\eta\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right)}.$$

Ceci représente, à 144 mc/sec, 0,9 mégahertz alors que la largeur naturelle des raies est d'environ 2 mégahertz. Il s'agit donc d'un cas intermédiaire typique, la probabilité de transition n'est plus strictement celle de Majorana et l'on peut s'attendre à des différences notables entre l'expérience et les formules théoriques données.

Dans le but de minimiser l'effet du découplage IJ, la résonance fut étudiée à 50 mc/sec. Elle se trouve malheureusement trop près, sur l'aile, de celle des isotopes pairs. Il devient très difficile alors de faire des mesures précises de largeur de raie à cause de l'incertitude où l'on se trouve, de la fraction d'intensité qui revient aux isotopes pairs.

Aux fréquences plus hautes, où l'effet Paschen-Back est plus important, il est facile de voir que les transitions multiples de Majorana prendront place pour les valeurs très fortes du champ H_1 : l'élargissement des niveaux par le champ de radiofréquence aidant à les rendre possibles. Au contraire, pour les valeurs très faibles de H_1, la forme de la raie est donnée par la formule de Lorentz, qu'il s'agisse de résonance simple (où 2 niveaux seulement interviennent) ou de résonance de type Majorana (aux 2 niveaux contigus).

Il est raisonnable de penser que la même formule de Lorentz s'applique au cas intermédiaire actuel, la raie observée dans les champs H_1 très faibles est alors la superposition de 2 raies (excitées séparément par les 2 composantes π de la source lumineuse). Elles correspondent aux fréquences $\left(-\frac{3}{2} \to -\frac{1}{2}\right)$ et $\left(\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}\right)$ et leur largeur est définie par $\frac{2}{T_e}$.

Avec la séparation $\Delta\nu$ précédente, la courbe résultante est une courbe en cloche, dont la demi-largeur $\Delta\omega'$ dépend de la fréquence résonante ν'. On déduit la valeur de la durée de vie de l'isotope Hg^{199} des valeurs $\Delta\omega'$ de la demi-largeur de la raie (extrapolée en champ H_1 nul) mesurées à différentes fréquences.

La valeur finale obtenue est plus courte, d'environ 7 %, que celle relative aux isotopes pairs. Nous pensons que la différence n'est pas réelle, mais correspond aux difficultés de mesure et d'interprétation.

L'intensité du signal est plus faible pour ces résonances, donnant un rapport du signal au bruit environ 3 fois plus faible. En outre le calcul de $\Delta\omega'$ suppose que les 2 raies $\left(\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}\right)$ et $\left(-\frac{3}{2} \to -\frac{1}{2}\right)$ ont la même intensité. Cela n'est peut-être pas le cas, puisqu'elles sont excitées par des parties différentes de la source lumineuse. Il semble donc que la mesure de la durée de vie pour ce cas présente des difficultés intrinsèques considérables et ne pourrait se faire convenablement sur le niveau $F = 3/2$ que dans la région où les fréquences $\left(\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}\right)$ et $\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right)$ sont complètement résolues. La résonance $F = 1/2$, observable en excitation σ^+ ou σ^- serait à cet égard infiniment préférable, mais n'a pas été étudiée.

Isotope 201

Les résonances $F = 3/2$ et $F = 5/2$ de cet isotope ($I = 3/2$) ont été observées en excitation π, la raie $F = 1/2$ n'apparaissant pas pour la même raison que dans le cas de Hg^{199}. L'échantillon de mercure utilisé était enrichi à 60 % de Hg^{201}, les résonances n'ayant pas été trouvées sur le mercure naturel ; l'effet étant dû à la faible abondance de cet isotope et surtout à l'influence considérable du facteur [illegible] (dans les formules d'intensité) qui est petit dans les 2 cas précédents. Les champs H_1 nécessaires sont donc ici très grands, l'élargissement des niveaux étant comparativement plus faible. A la résonance, les signaux obtenus n'étaient que 5 ou 6 fois le bruit de fond, ce qui rendit les mesures longues et pénibles. Elles étaient conduites de façon à déterminer, dans l'ordre, le zéro, le signal, et, à nouveau le zéro ; plusieurs mesures, 5 en moyenne, étant ainsi faites successive-

ment et leur moyenne prise. Les déviations étaient mesurées, par exemple, à champ H_z croissant, de façon à couvrir la résonance ; puis

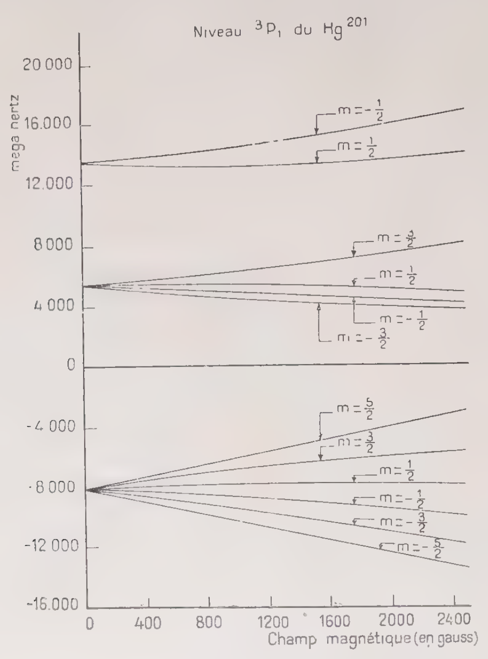


Fig. 9.

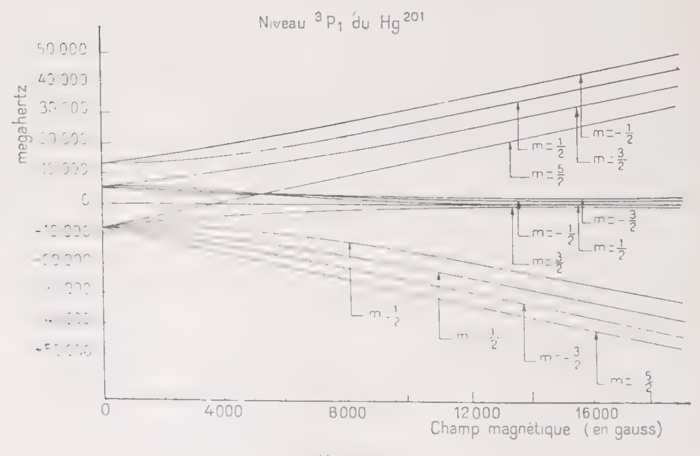


Fig. 10.

nous faisions quelques déterminations à champ H_2 décroissant pour nous assurer de la cohérence des mesures.

Hg^{201} a un spin de 3/2, et, les niveaux hyperfins étant beaucoup plus rapprochés que pour Hg^{199}, le découplage IJ par le champ H_2 est beaucoup plus considérable que dans le cas de Hg^{199}. A 50 mégahertz déjà les formules de type Majorana ne sont plus applicables. Le calcul de l'effet Paschen-Back a été fait et les résultats sont représentés dans les figures 9 et 10 qui représentent l'énergie des niveaux en fonction de H_2 (La figure 10 couvrant une région des champs magnétiques s'étendant jusqu'à 18 000 gauss).

Quelques-unes des fréquences des transitions correspondantes sont données ci-après.

$$(10) \quad F = \frac{3}{2} \quad \begin{cases} \nu\left(\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}\right) = \frac{2}{5}\nu'\left(1 + \frac{68}{15}\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)}\right) \\ \nu\left(\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}\right) = \frac{2}{5}\nu' \\ \nu\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right) = \frac{2}{5}\nu'\left(1 - \frac{68}{15}\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)}\right) \end{cases}$$

$$(10) \quad F = \frac{5}{2} \quad \begin{cases} \nu\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right) = \frac{3}{5}\nu'\left(1 + \frac{9}{10}\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)}\right) \\ \nu\left(-\frac{5}{2} \to -\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{5}\nu'\left(1 - \frac{9}{10}\frac{\nu'}{\eta\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)}\right). \end{cases}$$

Elles sont valables en première approximation lorsque ν' (fréquence de Larmor) est faible devant l'intervalle hyperfin $\eta\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)$ — 14 000 mc/sec.

Les mesures furent faites à 50 et 144 mégahertz. A 50 mégahertz, pour $F = 3/2$ les fréquences $(3/2 \to 1/2)$ et $(-1/2 \to -3/2)$ sont partiellement résolues. On obtient une courbe très large, le maximum correspondant à $(-1/2 \to -3/2)$ du côté des champs H_2 les plus forts ayant une intensité environ 30 o/o plus grande que l'autre. Aucune mesure de demi-largeur ne fut faite. La loi d'intensité à résonance en fonction du champ H_1 ne semble pas très bien suivre une loi de type éq. (7). A la même fréquence, pour $F = 5/2$, aux valeurs de H_1 utilisées, la courbe de résonance est une courbe en cloche à maximum très plat, ne montrant aucun signe de résolution. Une loi de type éq. (7) est très bien suivie dans ce cas.

A 144 mégahertz, la résonance $F = 5/2$ est représentée en figure 11, elle montre une résolution partielle. Elle est la superposition des 4 raies $\left(\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}\right)$, $\left(\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}\right)$, $\left(-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}\right)$, et $\left(-\frac{3}{2} \to -\frac{5}{2}\right)$, en sui-

vant la direction des champs H_z croissants. La raie manquante est à l'origine du renversement central. La courbe apparaît comme un doublet, l'intensité des 2 composantes différant d'environ 5 o/o. Ceci est à peu près ce que l'on peut attendre de la présence du coefficient γ^2 dans les formules d'intensité.

La loi de type éq. (7) n'est pas bien suivie ici, comme cela semble être le cas chaque fois que le découplage IJ n'est pas assez grand pour assurer la séparation des composantes.

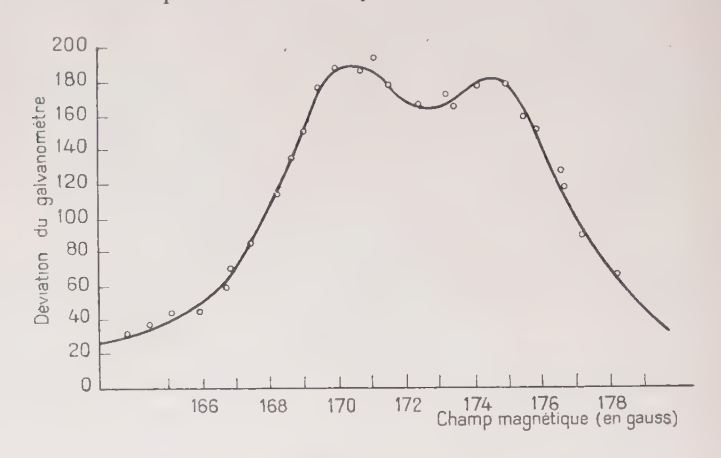


Fig. 11.

A 144 mégahertz au contraire, la résonance $F = 3/2$ est complètement résolue en ses 2 composantes $(3/2 \rightarrow 1/2)$ et $(-3/2 \rightarrow -1/2)$. Les courbes sont représentées figure 12.

Dans ce cas la forme de la raie est définie par une équation du type :

$$6(A) = K \cdot \frac{(\gamma H_1)^2}{(\gamma H_1)^2 + \left(\frac{1}{T_e}\right)^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

comme nous l'avons expliqué aux chapitres précédents.

La vérification a porté sur la variation de l'intensité à résonance en fonction de H_1. Les diagrammes du type figure 4 sont excellents pour les 2 raies. On peut en déduire le paramètre $(\gamma H_1 T_e)$. Connaissant ce paramètre, la demi-largeur de la raie fut mesurée. La durée de vie T_e du niveau s'en déduit. La raie $(3/2 \rightarrow 1/2)$ nous a fourni la valeur $1,55 . 10^{-7}$ sec., et la raie $(-3/2 \rightarrow -1/2)$, $1,50 . 10^{-7}$ sec. Une seule mesure ayant été faite dans chaque cas. Nous pensons, qu'étant donné la petitesse de ces résonances, l'accord avec les déterminations sur les isotopes pairs est excellent.

Il faut noter ici que la largeur des raies, dans nos expériences, est mesurée en gauss. Pour passer aux largeurs $d\nu$ il faut utiliser les formules données en (10). Lorsque le découplage IJ est faible, la demi-largeur, en gauss, est inversement proportionnelle au coefficient de Landé. Ensuite, à cause des formules plus complètes (9) et (10), il n'en est plus ainsi. L'effet est particulièrement sensible sur la raie $(-1/2 \rightarrow -3/2)$. Ces 2 niveaux se recoupent, vers 5 000 gauss (voir fig. 10), si bien qu'il existe, vers 2 500 gauss, une valeur du champ où $\nu(-1/2 \rightarrow -3/2)$ est indépendant de H_0 et où la largeur des niveaux, exprimée en gauss, est considérable.

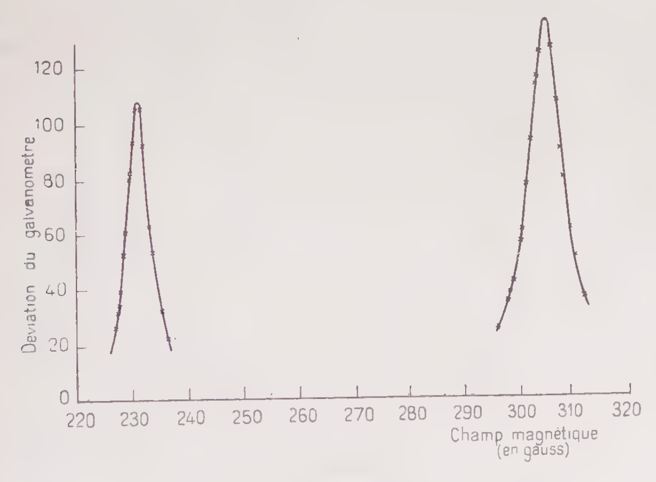


Fig. 12.

L'intensité relative des 2 résonances $(1/2 \rightarrow 3/2)$ et $(-1/2 \rightarrow -3/2)$ n'est pas du tout ce que l'on pourrait attendre sur la base de la présence du coefficient γ dans la formule (6 A) (γ est plus faible pour la raie qui est en fait la plus intense).

L'effet du découplage IJ, sur la grandeur des probabilités de transition optiques $A_{mm'}$ (voir fig. 2), a été calculé dans ce cas. A 300 gauss l'effet est encore très faible et ne permet pas d'expliquer la différence précédente dont nous ne connaissons pas l'origine.

En général d'ailleurs, les relations d'intensité des différentes résonances, relatives aux différents niveaux F (pour un isotope donné), ou entre les différents isotopes, ne sont pas bien vérifiées. Des facteurs atteignant facilement 2 sont courants. Les ordres de grandeur, cependant, sont toujours ce que le calcul permet d'attendre.

Orientation nucléaire dans la vapeur de mercure.

Le calcul des formes de la raie, tel qu'il a été donné, suppose que la population relative des sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental est approximativement la même. Kastler (6) a suggéré une méthode de pompage optique qui permet d'enrichir un des sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental, aux dépens des autres, lorsque le temps de relaxation magnétique, dans l'état fondamental, est très long (cas d'un jet atomique, absence de collisions).

Le principe peut en être résumé simplement dans le cas d'une transition $(1/2 \rightarrow 1/2)$ (voir par exemple Hg^{199}, transition au niveau hyperfin$_{1/2}{}^3P_1$, fig. 2).

Une excitation σ^+ élève 20 atomes de $^1S_0$, $m = -\frac{1}{2}$ à $_{1/2}{}^3P_1$, $m = \frac{1}{2}$. Quand ils retombent à l'état fondamental, $\frac{2}{3}$ reviennent en $^1S_0$, $m = -\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$ va en $^1S_0$, $m = \frac{1}{2}$. Si bien qu'on a transféré $\frac{1}{3}$ des atomes du sous-niveau $m = -\frac{1}{2}$ au niveau $m = \frac{1}{2}$ de l'état fondamental.

Dans le mercure les sous-niveaux fondamentaux sont dus aux spins nucléaires et l'on peut raisonnablement s'attendre à des temps de relaxation magnétiques assez longs. Avec une source lumineuse intense une orientation appréciable doit pouvoir s'obtenir en 10^{-2} ou 10^{-3} sec. (voir réf. 6). Les temps de relaxation sont bien connus, et de l'ordre de la seconde, dans les liquides et solides ou même dans les gaz comprimés. Mais ils n'ont jamais été étudiés dans les gaz raréfiés. Les collisions contre les parois (à des intervalles de l'ordre de 10^{-4} sec.) ne devraient pas provoquer de désorientation notable : elles ne semblent pas devoir être plus efficaces que les collisions à l'intérieur d'un liquide, et à 300 ou 400 gauss, leur fréquence ne semble pas être dans une région particulièrement gênante puisqu'elle est assez éloignée de la fréquence de résonance magnétique des noyaux Hg^{199} sur lesquels l'expérience fut tentée (à 275 kilohertz). Il semble, de même, que les collisions avec les autres atomes provoquent des perturbations ayant un spectre de Fourier pas trop défavorable. Mais l'effet d'une large concentration d'atomes paramagnétiques (atomes excités, dont la concentration peut atteindre 10^{-4}) est dans une grande mesure inconnu.

En dépit de tous les facteurs précédents, l'expérience fut tentée de la manière suivante.

La vapeur de mercure (pression de vapeur à 0° C) était illuminée en lumière σ^+ (la source utilisée étant la même que dans les expériences décrites aux chapitres précédents).

Si une orientation nucléaire totale se produisait, les atomes s'accumuleraient dans l'état $^1S_0$, $m = \frac{1}{2}$. L'absorption amènerait tous les atomes en $_{3/2}^{3}P_1$, $m = \frac{3}{2}$, et la raie de résonance réémise aurait entièrement la polarisation σ^+.

Si l'on provoque la résonance magnétique dans l'état fondamental, des atomes sont transférés en $^1S_0$, $m = -\frac{1}{2}$, d'où l'excitation optique σ^+, les transporte en $m = +\frac{1}{2}$ de $_{1/2}^{3}P_1$ et $\frac{3}{2}$ P_1. La raie de résonance réémise contient alors des radiations π.

L'effet a été cherché dans des champs magnétiques provoquant la résonance nucléaire de Hg^{199} à 275 kilohertz. Dans les conditions de l'expérience aucune orientation nucléaire n'a pu être détectée. L'analyse des facteurs qui expliquent ce résultat est actuellement en progrès et sera publiée en détail séparément. Les résultats de l'expérience sont rapportés ici uniquement pour justifier les méthodes du calcul telles qu'elles sont décrites aux paragraphes précédents. Les effets d'une orientation nucléaire totale ont été calculés en détail, et n'auraient pas été négligeables (MIT Report 176).

CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats suivants ont été obtenus :

Une méthode nouvelle de détection de la résonance magnétique a été proposée qui permet d'étendre les études aux niveaux excités des atomes. Une théorie des effets à attendre a été élaborée et vérifiée en détail expérimentalement. La vérification est excellente, et montre qu'aucun effet inattendu ne prend place et que l'on peut faire confiance aux formules obtenues. Les résultats auxiliaires de cette étude sont :

— La mesure de la durée de vie du niveau $^3P_1$ de l'atome de mercure, séparément pour chaque isotope.

— La mesure précise du coefficient de Landé de ce niveau pour les isotopes pairs.

— L'étude de l'effet Paschen-Back hyperfin et, de façon générale, la structure complète du niveau $6\,^3P_1$ du mercure.

— L'observation du déplacement Bloch-Siegert de la résonance par un champ linéaire oscillant.

— La mesure des spins de Hg^{199} et Hg^{201}.

— La vérification détaillée des formules de Rabi-Majorana.

Notre but a été avant tout de faire un travail d'exploration, de

localiser les difficultés et de montrer les possibilités de la méthode. Ces dernières sont considérables. Le travail décrit jusqu'ici n'a porté que sur les transitions « basse fréquence » entre sous-niveaux Zeeman issus d'un même niveau F. Le calcul des dépolarisations optiques pour des transitions hyperfines a été effectué en détail (MIT Report 176) et montre que les effets des résonances ont des intensités comparables à celles déjà observées.

La mesure des structures hyperfines des états excités est peut-être la conséquence la plus importante de la méthode. Elle doit permettre, par exemple, de déterminer les moments quadrupôles nucléaires dans les cas où l'état fondamental a un J nul ou égal à 1/2, et éventuellement de vérifier les formules donnant l'effet du moment quadrupôle induit (7) dans les couches électroniques, par le noyau.

La méthode permet encore des mesures très diverses où les déterminations sont souhaitables : effet Stark, effet de dépolarisation par collisions (par augmentation de pression, ou par un gaz étranger) et, en général, phénomènes de relaxation magnétique dans les gaz raréfiés. Elle nécessite des quantités très faibles de matière qu'il n'est pas nécessaire de disperser et dans des conditions où l'interaction entre atomes est très faible. Ces caractéristiques peuvent être avantageuses dans bien des cas. L'usage de l'excitation par échelons doit permettre l'étude d'autres niveaux et l'utilisation de jets atomiques, celle d'une classe beaucoup plus large d'atomes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. Weisskopf, E. Wigner. — *Zeits. f. Phys.*, 1930, **63**, 54 et 1930, **65**, 18.
(2) Cojan, Lennuier. — *Comptes rendus*, 1950, **231**, 1450.
(3) F. Bloch, A. Siegert. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 522.
(4) P. Kusch, H. Taub. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1481.
Purcell, Gardner. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1262.
Hipple, Sommer, Thomas. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1877.
(5) D. Inglis. — *Zeits. f. Phys.*, 1933, **84**, 466.
(6) A. Kastler. — *J. de Physique*, 1950, **11**, 255.
(7) R. Sternheimer. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 244 et *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 102.

RECHERCHES SUR LA RADIOACTIVITÉ β ET L'ISOMÉRIE NUCLÉAIRE A VIE BRÈVE

Par Georges VENDRYÈS

AVANT-PROPOS

Ce travail comprend deux parties distinctes, qui diffèrent par leurs objectifs, mais sont proches par la technique expérimentale. Aussi bien les études sur le lithium 8 et le bore 12, relatées dans la première partie, que la recherche d'isomères à courte vie, qui fait l'objet de la seconde, ont nécessité la réalisation d'un dispositif expérimental spécialement adapté aux périodes radioactives comprises entre 10^{-2} et 1 seconde.

Ce domaine de périodes, relativement peu exploré jusqu'ici, offre à l'expérimentateur la possibilité de nombreuses recherches.

Les émetteurs de rayons β d'énergie exceptionnellement grande s'y trouvent réunis ; indépendamment de l'intérêt qui s'attache à l'étude de leur spectre, ils peuvent servir de sources de rayons β rapides pour diverses expériences.

De plus, il faut rappeler le fait qu'on ne connaît pas d'activités isomériques ayant des périodes comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} seconde. Les recherches ayant été peu nombreuses dans ce domaine, on ne peut encore affirmer la réalité de cette lacune, que les théories actuelles ne semblent pas expliquer. L'examen de ce point, qui nécessitera de nombreux travaux expérimentaux, mérite d'être poursuivi.

Enfin les périodes des neutrons retardés de la fission se placent dans un domaine voisin ; il reste encore à faire à leur sujet, ne serait-ce qu'à préciser leur origine.

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHES SUR LA DÉSINTÉGRATION β DU LITHIUM 8 ET DU BORE 12

CHAPITRE PREMIER

POSITION DE LA QUESTION

1. La désintégration β du Li_8 et du B_{12}. — Ne pouvant entrer ici dans le détail des nombreuses publications consacrées à ces deux désintégrations depuis une quinzaine d'années, nous ferons seulement le point. à la lumière des plus récents travaux.

La désintégration radioactive du lithium 8 :

$$Li_8 \rightarrow Be_8 + \beta^-,$$

est suivie, en un temps que la théorie prévoit de l'ordre de 10^{-21} sec., de :

$$Be_8 \rightarrow 2\alpha.$$

Sa période est de $0{,}89 \pm 0{,}02$ sec., selon les mesures de Hughes, Hall, Eggler, Goldfarb (1) [1] sur le rayonnement β. La même valeur ($0{,}88 \pm 0{,}1$ sec.) a été obtenue pour la décroissance du rayonnement α par Lewis, Butcham, Chang (2).

La désintégration radioactive du bore 12 :

$$B_{12} \rightarrow C_{12} + \beta^-,$$

présente une période de 0,025 sec., selon les mesures de Becker et Gaerttner (3) et de Jelley et Paul (4).

Nos connaissances sur la distribution énergétique des particules émises lors de ces deux désintégrations ont été considérablement précisées grâce à un travail de Hornyak et Lauritsen (5), qui sont pour la première fois parvenus à tracer le spectre β du lithium 8 et celui du bore 12 au moyen d'un spectrographe à lentilles magnétiques. Leur travail est à l'origine de nos propres expériences ; aussi détaillerons-nous quelque peu les conclusions qu'il permet et les perspectives qu'il ouvre.

[1] Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références bibliographiques réunies à la fin de l'ouvrage.

La valeur obtenue pour l'énergie cinétique maximum des particules β du bore 12 ($13,45 \pm 0,06$ MeV) est en excellent accord avec la différence Δ des masses atomiques du bore 12 et du carbone 12. Les données de la spectrographie de masses pour les noyaux stables, jointes à la mesure précise du bilan d'énergie de la réaction $B_{11}(d, p)B_{12}$ (6), conduisent en effet à :

$$\Delta = 0,01442 \pm 0,00005 \text{ uma} \qquad \text{soit} \qquad 13,42 \pm 0,05 \text{ MeV}.$$

Cette concordance parfaite montre que la transition β du bore 12 dont l'énergie a été mesurée avec précision par Hornyak et Lauritsen conduit bien à l'état fondamental du noyau final.

Il n'en va pas de même dans le cas du lithium 8. Rappelons que même dans son état fondamental, le béryllium 8 est instable vis-à-vis de la cassure en deux particules α, l'énergie libérée lors de cette « fission » étant de $0,08 \pm 0,01$ MeV selon les données les plus récentes (7, 8). Il résulte cependant, tant de l'examen du spectre β que de l'étude du spectre des particules α associées, que la transition β ne mène pas à l'état fondamental du béryllium 8 mais à un état excité de 3 MeV environ, qui doit à son instabilité α une largeur de l'ordre de 1 MeV.

Nous pouvons calculer, comme nous l'avons fait dans le cas du bore 12, la différence Δ' des masses entre l'état initial et l'état final de la transition, ce dernier étant représenté par deux atomes d'hélium 4. La masse atomique du lithium 8 se déduit du bilan d'énergie de la réaction $Li_7(d, p)Li_8$ (9, 10) et l'on obtient :

$$\Delta' = 0,01728 \pm 0,00005 \text{ uma} \qquad \text{soit} \qquad 16,09 \pm 0,05 \text{ MeV}.$$

L'évaluation directe de l'énergie disponible sous forme d'énergie cinétique des particules émises nécessite l'analyse combinée du spectre β et de la distribution énergétique des particules α, qu'ont étudiée plusieurs auteurs (11, 12). Le résultat : $16,2 \pm 0,1$ MeV, s'accorde de façon très satisfaisante avec la valeur prévue.

Résumons maintenant les conclusions qu'Hornyak et Lauritsen (5) ont tirées de l'examen des diagrammes de Kurie du B_{12} et du Li_8.

Rectiligne de la limite supérieure ($27,30\ mc^2$) jusqu'à une énergie totale de $13\ mc^2$ environ, le diagramme de Kurie du bore 12 s'incurve au-dessous de cette valeur, laissant ainsi apparaître un excès de particules β sur ce que prévoit la théorie de Fermi. Rattachant cette absence de linéarité à l'existence d'un spectre complexe, Hornyak et Lauritsen l'interprètent en supposant que 5 o/o environ des désintégrations β du bore 12 conduisent à un état excité vers 7 MeV du carbone 12, et peut-être à un autre, vers 11 MeV (lequel serait instable vis-à-vis de l'émission d'une particule α) ; ils réservent également la

possibilité qu'une partie des embranchements mènent au niveau connu dans le carbone 12 à 4,45 MeV du fondamental.

Le diagramme de Kurie du lithium 8 se prête à une discussion analogue. La concavité qu'il manifeste pour des énergies totales inférieures à environ 13 mc^2 s'explique en admettant que 10 o/o environ des désintégrations mènent à des états excités du béryllium 8 vers 10 MeV ou au delà, vraisemblablement émetteurs de particules α ; une indication dans le même sens est donnée par l'examen du spectre des α qui se prolonge vers des énergies compatibles avec cette hypothèse. Hornyak et Lauritsen concluent d'autre part que moins de 2 o/o des transitions conduisent directement à l'état fondamental du béryllium 8, et moins de 5 o/o au niveau émetteur de rayons γ connu dans ce noyau à 4,9 MeV du fondamental (13).

2. Objet des recherches entreprises. — Il nous a paru intéressant de chercher à apporter quelques éléments nouveaux à la discussion des problèmes soulevés par Hornyak et Lauritsen. Selon les cas, les noyaux excités Be_8^* ou C_{12}^* résultant des transitions β de moindre énergie que leur travail suggère, se désexciteront par émission de particules α ou de rayons γ. Dans les expériences dont l'exposé va suivre, nous avons tenté de mettre en évidence ces derniers en recherchant leurs coïncidences avec les rayons β des spectres mous.

Dans le cas du lithium 8, il est vraisemblable que les composantes molles du spectre β conduisent à des niveaux du béryllium 8 émetteurs de particules α. Au moins pouvons-nous espérer préciser le pourcentage de désintégrations β menant au niveau excité à 4,9 MeV du Be_8, émetteur de rayons γ et seul connu de cette espèce jusqu'à une énergie d'excitation de 17 MeV.

Par contre, l'énergie de liaison d'une particule α dans le noyau du carbone 12 est de 7,4 MeV. Les premiers niveaux excités de ce noyau, à 4,45 et environ 7 MeV du fondamental, sont émetteurs de rayons γ, que nous devons nous attendre à trouver, associés aux transitions β molles du bore 12.

Un résultat négatif dans ce cas laisserait à penser que la similitude des deux diagrammes de Kurie du lithium 8 et du bore 12 ne résulte pas du hasard de circonstances particulières aux deux désintégrations, mais reflète un écart fondamental par rapport à la théorie de Fermi, au moins dans le cas de spectres d'aussi grande énergie.

A notre connaissance, aucune recherche de coïncidences entre rayons β et γ n'a été jusqu'à présent effectuée dans le cas du Li_8. Par contre, Hudspeth et Swann ont recherché de telles coïncidences dans le spectre de désintégration du B_{12} (14). Leur étude a été entreprise dans des conditions quelque peu différentes des nôtres. Une incertitude subsistait alors sur le bilan énergétique de la réaction $B_{11}(d, p)B_{12}$

et la masse initialement admise pour le bore 12 était trop grande de 10^{-3} uma. Il manquait ainsi environ 1 MeV lors de la désintégration β du bore 12 et l'idée avait été émise qu'elle pouvait conduire à un état excité du carbone 12, situé vers 1 MeV et jusqu'alors inconnu. Pour trancher la question, Hudspeth et Swann effectuèrent une recherche de coïncidences entre rayons β et γ, qui devait être assurée d'un grand rendement si tous les β étaient suivis de γ. Ces auteurs montrèrent qu'il n'en était pas ainsi, le nombre de coïncidences observées étant de trois fois inférieur à ce qu'il aurait dû être dans cette hypothèse. Il était de plus de l'ordre de grandeur à attendre des effets parasites, principalement dus aux rayons γ de la réaction $B_{10}(d, p)B_{11}$. Aussi, tout en réservant la possibilité qu'une faible fraction des désintégrations β du bore 12 conduisent à un état excité du carbone 12, Hudspeth et Swann ne purent affirmer leur existence.

Il nous a donc semblé que le problème restait entier. Nous allons maintenant aborder la description des expériences que nous avons faites pour tenter de le résoudre.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1. Formation du Li_8 et du B_{12}. — Pour former le lithium 8 et le bore 12, nous avons utilisé les réactions (d, p) sur les isotopes Li_7 (présent à raison de 92.7 0/0 dans le lithium naturel) et B_{11} (existant en proportion de 81.2 0/0 dans le bore naturel). Au cours de toutes nos expériences, la source de deutons était constituée par le générateur de type Cockroft-Walton du laboratoire de Synthèse Atomique. Cet appareil peut fournir, sous une tension maximum de 900 KV, un débit ionique de plusieurs centaines de microampères, partagés à parts à peu près égales entre ions atomiques et moléculaires. Le rendement des réactions nucléaires utilisées étant grand, nous avons rarement eu à dépasser une tension d'accélération de 600 KV, tandis que le débit de deutons dans le tube ne se montait qu'à quelques microampères. Dans ces conditions, la marche du générateur s'est toujours montrée parfaitement stable, aucune décharge intempestive ne venant troubler les mesures.

Sous le bombardement des deutons, le bore 12 et le lithium 8 se forment dans la cible, à l'intérieur du vide du tube accélérateur. Leur décroissance est trop rapide pour qu'on puisse les en extraire, les transporter et expérimenter sur eux loin du générateur. Aussi leur étude doit-elle se faire à l'endroit même où ils sont formés : les

détecteurs seront placés à proximité immédiate de la cible et nous devons nous préoccuper des réactions nucléaires parasites à l'effet desquelles ils risquent d'être soumis.

2. Réactions nucléaires parasites. — Au cours du bombardement, s'opèrent inévitablement un grand nombre de réactions nucléaires, en plus de $Li_7(d, p)Li_8$ ou $B_{11}(d, p)B_{12}$.

Un certain nombre de ces réactions émettent des neutrons et des rayons γ susceptibles de provoquer des coïncidences $n - \gamma$ ou $\gamma - \gamma$. En fait, la production de ces neutrons et de ces rayons γ est tellement intense, comparée à la formation du lithium 8 ou du bore 12, que nous serons obligés de soustraire complètement les détecteurs à leur action. Nous profiterons pour cela du fait que ces émissions sont pratiquement instantanées, c'est-à-dire qu'elles cessent avec le bombardement.

Cet obstacle écarté, les réactions nucléaires les plus gênantes pour notre recherche sont celles qui donnent naissance à des radioéléments β à courte période, générateurs de coïncidences $\beta - \gamma$.

Telles sont :

1° dans le seul cas du bore, $B_{10}(d, n)C_{11}$, le carbone 11, de période 20 minutes, étant émetteur de positons qui peuvent être détectés en coïncidence avec leurs photons d'annihilation ;

2° dans la mesure où les cibles utilisées contiennent du carbone, la réaction $C_{12}(d, n)N_{13}$; en effet, l'azote 13, de période 10 minutes, est lui aussi émetteur de positons ; toutefois le rendement de cette réaction, dont le seuil est à 330 KeV, reste faible pour des deutons de 600 KeV ;

3° peut-être aussi certaines réactions secondaires provoquées par les neutrons rapides ; ces derniers, particulièrement énergiques et abondants lors de la réaction $Li_7(d, n)Be_8$, peuvent en effet induire des activités parasites dans la matière entourant les compteurs.

Nous verrons ultérieurement quelles précautions doivent être prises pour réduire, sinon éliminer, les effets perturbateurs de ces différentes réactions.

3. Principe général du fonctionnement. — Pour éviter d'enregistrer les intenses rayonnements « instantanés » émis lors des réactions nucléaires parasites, il est indispensable d'adopter un dispositif expérimental permettant d'effectuer les mesures en l'absence de bombardement. On satisfera à cette exigence :

1° en bombardant la cible par intermittences ;

2° en réservant pour les mesures les seuls intervalles de temps où la cible n'est pas bombardée.

Le dispositif expérimental présentera le maximum d'efficacité si

les temps consacrés au bombardement et à l'observation sont de l'ordre de grandeur de la période du radioélément étudié ; ils ne devront en tous cas pas lui être très supérieurs. Celle du B_{12} étant de 0,025 sec. nous avons adopté, pour que la réalisation soit plus facile, un cycle de fonctionnement ayant la fréquence du secteur à 50 périodes, et nous avons conservé le même dispositif pour le Li_8, dont la période radioactive est de 0,89 sec.

La succession des opérations est réalisée à partir de deux signaux périodiques S_1 et S_2 dont la tension varie au cours du temps selon la figure 1. Le premier commande le bombardement de la cible, le

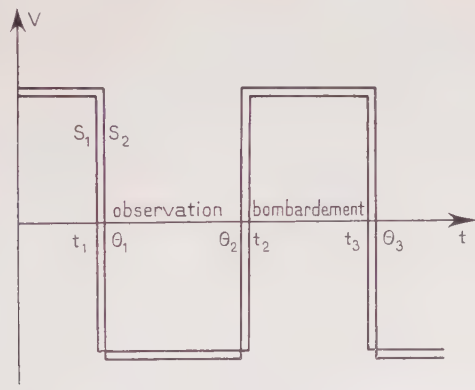


Fig. 1. — Variation dans le temps des signaux S_1 et S_2 entrelacés ; S_1 commande le bombardement de la cible et S_2 l'observation des radioactivités à courte période formées.

second l'ouverture du dispositif de mesures. Les intervalles de bombardement (de t_{2n} à t_{2n+1}) et d'observation (de θ_{2n-1} à θ_{2n}) sont séparés par des « temps morts » (de θ_{2n} à t_{2n} et de t_{2n+1} à θ_{2n+1}).

La réalisation de chacun des deux signaux S_1 et S_2 s'opère dans un amplificateur baptisé « générateur de signaux carrés à basse tension ». La figure 2 en donne le schéma. En agissant sur la polarisation de la première amplificatrice au moyen d'un potentiomètre, on déplace à volonté sur le signal sinusoïdal injecté la mince bande qui sera amplifiée pour donner les fronts raides du signal de sortie ; et, profitant de la pente de la sinusoïde, on modifie la largeur des créneaux, qui reste toutefois voisine de 1/100e de seconde. Avec deux amplificateurs analogues, alimentés par un même signal sinusoïdal et polarisés en deux points différents, on réalise les deux signaux S_1 et S_2 recherchés, d'amplitude environ trente volts. Leur obervation à l'oscilloscope montre que leur entrelacement est parfaitement symétrique ; le

temps de montée des fronts s'avère inférieur au trentième de la durée des paliers, eux-mêmes rigoureusement plats.

Tout au long de nos expériences, nous avons maintenu fixes les polarisations de nos deux « générateurs de signaux carrés », donc aussi la largeur des créneaux. Les durées respectives des intervalles de bombardement (correspondant aux crêtes positives de S_1) et d'observation (correspondant aux crêtes négatives de S_2) sont de $9{,}6 \cdot 10^{-3}$ sec. et $9{,}4 \cdot 10^{-3}$ sec. Les temps morts intermédiaires durent $5 \cdot 10^{-4}$ sec. Le contrôle de ces valeurs a été périodiquement effectué, donnant toujours des résultats identiques.

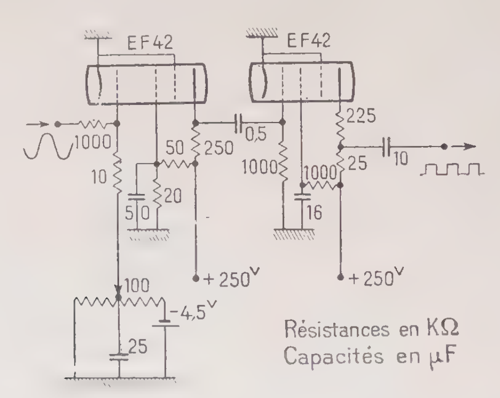


Fig. 2. — Schéma d'un générateur de signaux carrés à basse tension ; pour réaliser S_1 et S_2, nous utilisons deux tels générateurs, qui diffèrent seulement par la polarisation de la première lampe.

4. Réalisation du bombardement intermittent. — Nous avons réalisé la commande du bombardement en agissant sur la trajectoire du faisceau d'ions au moyen d'un champ électrostatique transversal. C'est la méthode qu'ont employée Jelley et Paul (4), ainsi que Hornyak et Lauritsen (5). Elle présente ici le double avantage de la souplesse et de la facilité de réalisation sur d'autres procédés tels que la commande de la source d'ions ou l'interception du faisceau par un écran mobile.

Après avoir été accéléré et diaphragmé, le faisceau de deutons passe entre les deux armatures d'un condensateur plan ; l'une est à la masse du générateur, l'autre est isolée. Sur cette dernière, on applique une tension positive en créneaux qui varie dans le temps, selon la figure 3, en phase avec le signal S_1. Le faisceau d'ions possède ainsi deux trajectoires de repos et saute périodiquement de l'une à l'autre ; en plaçant la cible, de petites dimensions, sur la trajectoire du faisceau dévié, nous la bombardons par intermittences au rythme voulu.

Donnons quelques détails sur la réalisation pratique du montage, reproduit en photographie figure 9. Le déflecteur électrostatique est logé dans une pièce en duralumin fixée sous le tube d'accélération des ions. A l'entrée, le faisceau passe par une ouverture de 5 mm. percée dans une pièce en cuivre rouge, que refroidit une circulation d'eau. Les armatures du déflecteur, en laiton, ont pour dimensions :

Longueur (parallèle au faisceau) . . .	l = 210 mm.
Largeur	l' = 30 mm.
Ecartement	d = 12 mm.

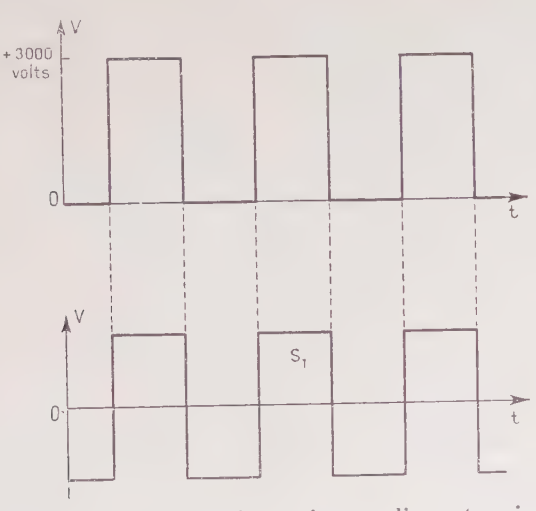


Fig. 3. — Variation de la tension sur l'armature isolée du déflecteur (en haut), en phase avec le signal S_1 (en bas).

Le tube porte-cible, en laiton, de 25 mm. de diamètre intérieur, est relié au logement du déflecteur par un tuyau métallique flexible, qui permet de l'orienter dans la direction désirée.

Toutes les mesures ont été effectuées avec des cibles épaisses (environ 30 mg. par cm²), de 1 cm. de diamètre, sur supports d'acier de 40 mg. par centimètre carré. Celles en bore ont été obtenues par dépôt d'une suspension alcoolique de l'élément sous forme pulvérulente ; celles en lithium consistaient soit en lithium métallique, fondu sur le support et légèrement oxydé en surface, soit en dépôts de suspensions alcooliques d'oxyde ou de carbonate.

Le support de la cible est fixé à l'extrémité du tube porte-cible ; il en est isolé électriquement par le joint de caoutchouc et les bagues en plexiglas entourant les vis de serrage. Un microampèremètre, branché entre le support de cible et la masse, permet de mesurer en perma-

nence le débit d'ions tombant sur la cible et assure ainsi le contrôle constant du centrage du faisceau et du rendement de la réaction nucléaire.

La cible se trouve à une distance L = 600 mm. de la sortie du déflecteur; le faible débit qu'elle reçoit rend son refroidissement inutile. Pendant les intervalles de temps où la cible n'est pas bombardée, le faisceau, non dévié, vient frapper la paroi du tube en laiton, à une distance de 40 cm. environ ; nous n'avons constaté aucun inconvénient de ce fait.

Pour terminer cette description, indiquons le mode de réalisation de la différence de potentiel variable appliquée entre les armatures du déflecteur. Le signal S_1 est transmis sous câble blindé à l'entrée d'un amplificateur (fig. 4), placé à proximité immédiate du déflecteur. Après avoir été amplifié, il bloque et débloque alternativement la

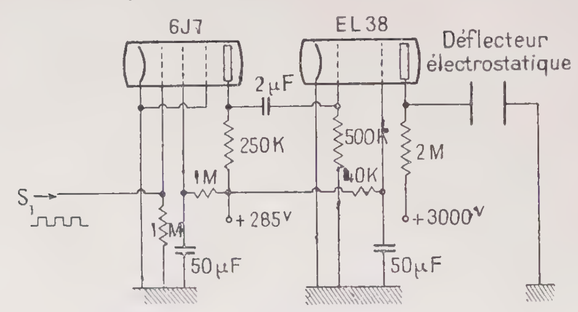


Fig. 4. — Schéma de l'amplificateur destiné à la commande de la déflection du faisceau.

tétrode EL38 dont la plaque est reliée directement à l'armature isolée du déflecteur. On obtient sur cette dernière le signal à haute tension de la figure 3. Les fronts en sont très raides, même ceux de montée, la faible capacité du déflecteur (environ 50 pF) entraînant une constante de temps de 10^{-4} sec. Ajoutons qu'un contact commandé à distance au moyen d'un relais R permet lorsqu'on le désire de court-circuiter en permanence à la masse la grille de la lampe EL38 ; dans ces conditions, la commande par le signal S_1 n'agit plus, la lampe conduit continûment ; il n'y a plus de tension sur le déflecteur et la cible n'est plus bombardée ; nous verrons ultérieurement l'intérêt de ce dispositif.

Nos conditions de travail ont été normalement les suivantes :
tension de déflection : V = + 3 000 volts,
tension d'accélération des ions : U = + 600 000 volts,
déviation du faisceau au niveau de la cible :

$$y = \frac{V}{U} \cdot \frac{l}{4d} \cdot (l + 2L), \text{ soit sensiblement } 30 \text{ mm.}$$

Nous avons à maintes reprises vérifié le bon fonctionnement de ce dispositif de déflection électrostatique :

1° en observant à l'oscilloscope cathodique la forme du signal prélevé sur l'armature isolée du déflecteur ;

2° en repérant sur une lame de quartz fixée à la place de la cible le point d'impact du faisceau ; on dispose ainsi d'un contrôle direct de toutes les opérations : variation de la tension de déflection, manœuvre du relais R, etc...

5. **Réalisation des mesures intermittentes.** — Nous avons expliqué plus haut pourquoi les observations devaient être limitées aux brefs intervalles de temps séparant les irradiations. Sans cette obligation,

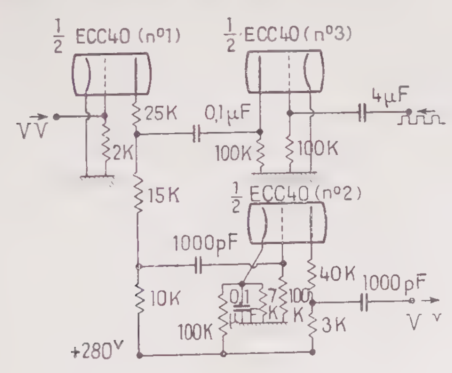


Fig. 5. — Schéma d'un des trois circuits de l'étage bloqueur.

le dispositif de mesures comporterait simplement les compteurs de rayons β et γ, les préamplificateurs associés, le sélecteur de coïncidences et les appareils de comptage (échelles et numérateurs).

Pour réaliser le comptage intermittent désiré, nous avons intercalé entre le sélecteur de coïncidences et les échelles un montage électronique qui ne laisse passer les impulsions que pendant les crêtes négatives du signal S_2. Cet « étage bloqueur » comporte trois circuits identiques, affectés respectivement aux impulsions issues du compteur de rayons β, à celles qui proviennent des compteurs de rayons γ, et enfin aux impulsions en coïncidence. La figure 5 donne le schéma de réalisation d'un de ces circuits.

Les impulsions, négatives, sont injectées sur la grille de la triode amplificatrice n° 1. Leur amplitude est de l'ordre du volt. Pendant les crêtes positives du signal S_2, la triode n° 3 conduit et shunte la résistance de plaque de la triode n° 1 ; au contraire, pendant les crêtes négatives, elle constitue une grande impédance en parallèle.

Sur la grille de la triode n° 2 on recueille des impulsions positives d'amplitude nettement différente selon la phase de S_2 à l'instant de leur arrivée. On profite de la courbure de la caractéristique de la triode n° 2 pour améliorer encore leur différence, si bien qu'à la sortie on obtient facilement un rapport 4 entre les amplitudes des impulsions négatives, qui passent pendant les temps d'ouverture et de fermeture. On règle le gain des lampes pour qu'elles encadrent le seuil de l'échelle où elles sont envoyées ; on est sûr ainsi de ne compter que les plus grandes.

Les trois circuits parallèles qui composent l'étage bloqueur sont commandés en synchronisme ; les impulsions les traversant accèdent, pendant des intervalles rigoureusement égaux, aux échelles qui leur sont affectées ; ceci a été contrôlé en permutant les différents canaux. De plus, nous avons vérifié qu'il ne pouvait y avoir, à l'intérieur de l'étage bloqueur, aucun passage d'impulsions d'un canal dans l'autre.

6. Appareillage d'amplification et de numération. — Réservant pour plus tard la description des différents modèles de compteurs Geiger-Muller que nos expériences ont nécessités, il nous reste à parler des appareils d'amplification et de numération.

A) Préamplificateurs. — Les préamplificateurs ont été réalisés suivant un schéma unique, que représente la figure 6. Il comporte

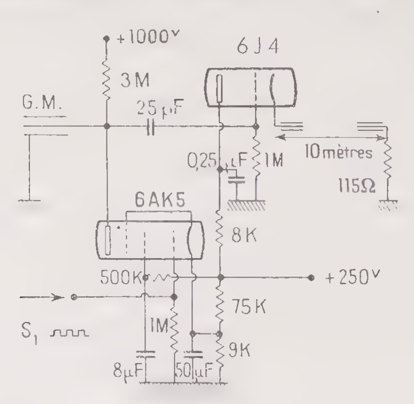


Fig. 6. — Schéma d'un préamplificateur.

une triode à forte pente (6J4), à sortie cathodique. Les impulsions provenant du compteur sont transmises sous basse impédance à l'entrée de l'amplificateur sélecteur de coïncidences grâce à un câble coaxial au polythene, long d'une dizaine de mètres, qui se ferme sur sa résistance caractéristique de 115 ohms. Notons que cette valeur pola-

rise automatiquement la 6J4 en un point de fonctionnement correct.

Les préamplificateurs assurent une autre fonction qui s'est avérée nécessaire. Pendant les intervalles de bombardement, les compteurs sont soumis à une irradiation intense ; pour éviter que leur fonctionnement ne s'en trouve altéré, nous les rendons insensibles pendant ces intervalles en annulant la tension sur leur fil. Cette opération s'effectue dans chaque préamplificateur au moyen d'une pentode (6AK5) dont la plaque est directement reliée au fil du compteur (fig. 6) ; on applique sur sa grille le signal S_1 : pendant les crêtes négatives de ce signal, la lampe ne conduit pas et le compteur se trouve dans ses conditions normales de fonctionnement ; par contre pendant les crêtes positives qui correspondent aux intervalles de bombardement, la lampe conduit et court-circuite à la masse le fil du compteur.

Ajoutons qu'au cours des expériences, on surveille en permanence à l'oscilloscope la forme des impulsions transmises par les différents préamplificateurs ; on s'assure ainsi que lors des mesures le fonctionnement des compteurs était parfaitement correct.

B) Sélecteur de coïncidences. — L'amplificateur sélecteur de coïncidences est un appareil à deux canaux, construit par le C. E. A. (Commissariat à l'Energie Atomique) et quelque peu retouché ; en particulier nous lui avons adjoint un troisième canal d'anticoïncidences, dont la suite montrera la nécessité. Nous avons mesuré son temps de résolution à intervalles réguliers au cours de nos expériences, en enregistrant les coïncidences fortuites entre les impulsions des compteurs, soumis à des sources radioactives indépendantes, situés à une dizaine de mètres l'un de l'autre et séparés par un mur d'un mètre d'épaisseur. Les mesures ont été faites avec les mêmes compteurs qui ont servi à nos expériences, et dans différentes conditions : en branchant ou non les compteurs d'anticoïncidences, en faisant ou non fonctionner le dispositif de comptage intermittent décrit plus haut. Les résultats obtenus sont demeurés cohérents, indiquant pour le temps de résolution τ une valeur de $(5 \pm 1) \times 10^{-7}$ sec.

De plus nous avons procédé à deux reprises à un examen approfondi du fonctionnement du sélecteur de coïncidences au moyen d'un oscilloscope à balayage déclenché. Le balayage horizontal est commandé par l'arrivée des impulsions issues de l'un des canaux, tandis que celles de l'autre canal sont appliquées sur les plaques de déviation verticale : en même temps, les impulsions en coïncidence actionnent un numérateur. On peut ainsi s'assurer que chaque déclic du numérateur correspond à une véritable coïncidence observée sur l'écran de l'oscilloscope, et inversement. Par une méthode analogue, nous avons vérifié en exposant les compteurs au rayonnement d'une même source, que les retards qui s'y produisent sont nette-

ment inférieurs à τ et n'entraînent pas de perte de coïncidences vraies.

C) Dispositif de comptage. — Ce dispositif comporte trois échelles de 100 du C. E. A. qui enregistrent respectivement les impulsions entrant dans chacun des deux canaux du sélecteur, et les impulsions en coïncidence. La taille et la forme des différentes impulsions ayant été calibrées, les seuils des échelles sont ajustés de telle sorte qu'on puisse à l'occasion les interchanger.

D) Ensemble du montage. — Tous les appareils électroniques de commande, de comptage et de contrôle, et les appareils d'alimentation correspondants, sont groupés à quelques mètres de la cible ; un mur protecteur, d'un mètre d'eau, les sépare du générateur ; deux ventilateurs assurent leur refroidissement permanent. L'ensemble est reproduit sur la photographie de la figure 8.

Il n'est pas inutile de préciser que l'alimentation des appareils se fait à partir du secteur alternatif à travers un transformateur à écran statique mis au sol ; de plus, les sources de tensions continues pour les amplificateurs étant parfois insuffisamment filtrées, nous les avons dotées de cellules supplémentaires comportant des condensateurs de découplage de plusieurs centaines de microfarads. Nous nous

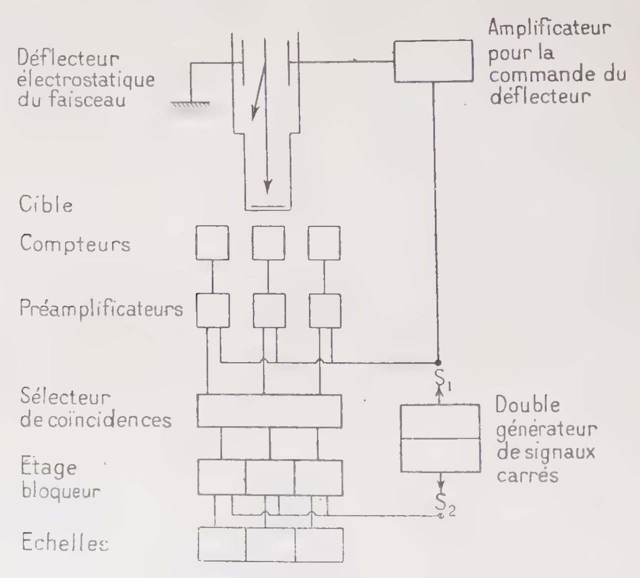


Fig. 7. — Schéma général du dispositif expérimental pour la recherche de coïncidences entre rayons β et γ dans le spectre de désintégration du bore 12 et du lithium 8.

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Septembre-Octobre 1952).

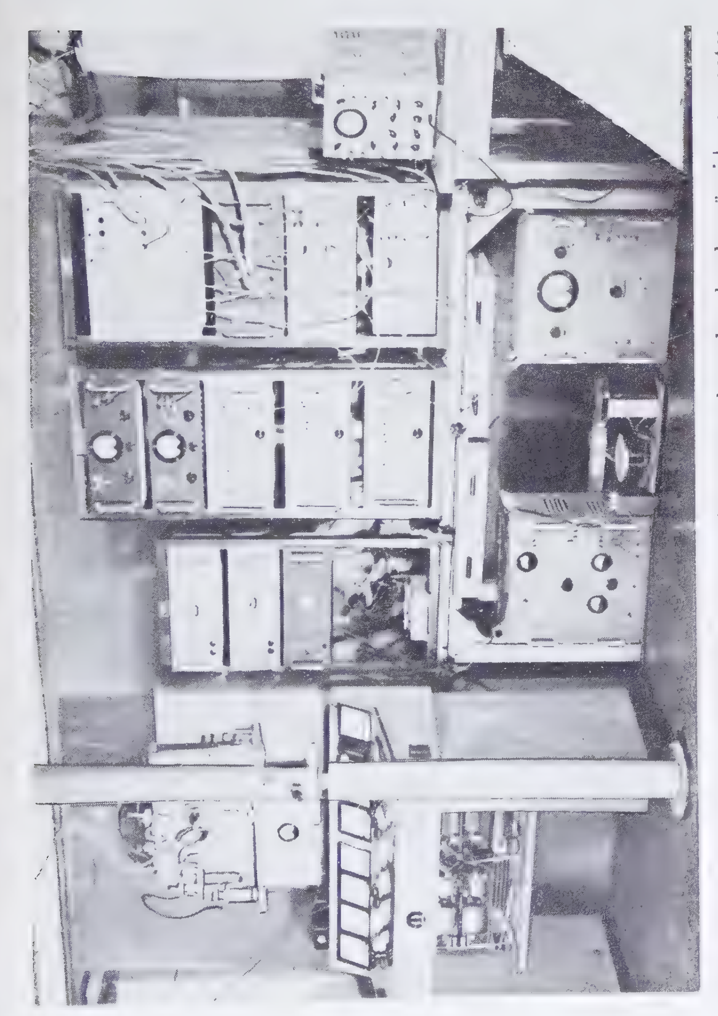


Fig. 8. — Ensemble des appareils électroniques pour la recherche de coïncidences entre rayons β et γ lors de la désintégration du bore 12 et du lithium 8 ; on voit à gauche le tableau de commande du générateur de deutons.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

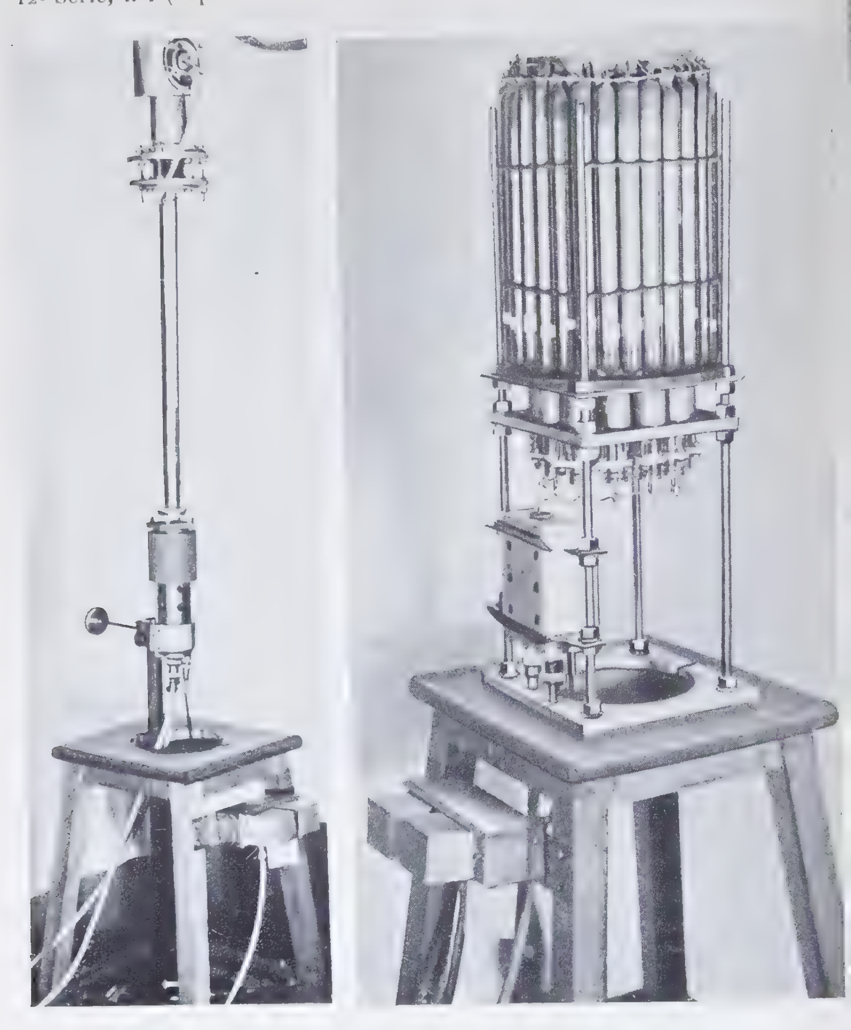


Fig. 9.   Fig. 10.

Fig. 9. — Le compteur-cloche entouré de son blindage de graphite, placé sous la cible dans la position qu'il occupe normalement ; à la partie supérieure de la photographie se trouve le déflecteur électrostatique.

Fig. 10. — Vue séparée de la couronne de compteurs de rayons γ (au centre) entourés des compteurs d'anticoïncidence. Sur le côté, le préamplificateur associé aux compteurs de rayons γ.

sommes ainsi entièrement libéré des parasites provenant du secteur, et nous avons pu travailler dans des conditions parfaitement stables. Les dérives lentes de la tension d'alimentation à 110 volts sont corrigées manuellement au moyen d'un autotransformateur variable.

La figure 7, qui résume les conclusions de ce chapitre, représente le schéma complet du montage réalisé pour l'étude des coïncidences entre rayons β et γ dans le spectre de désintégration du lithium 8 et du bore 12.

CHAPITRE III

TRACÉ DES COURBES D'ABSORPTION DU LITHIUM 8 ET DU BORE 12

L'étude des coïncidences entre rayons β et γ sera faite au chapitre IV. Avant de l'aborder, il est utile d'effectuer la mesure de l'absorption du rayonnement β du lithium 8 et du bore 12. Elle fait l'objet de ce chapitre.

1. Disposition des compteurs. — Les courbes d'absorption du rayonnement β du lithium 8 et du bore 12 ont été tracées dans des conditions expérimentales identiques.

Le detecteur des rayons β est un compteur Geiger-Muller en forme de cloche. Sa fenêtre d'aluminium, de 7 mg./cm² d'épaisseur, a un diamètre de 24 mm. ; elle est placée à une distance de 40 mm. du centre de la cible. Les caractéristiques de ce compteur (type GM4 de la General Electric Co) nous ont donné toute satisfaction. Rempli du mélange habituel argon-alcool éthylique sous une pression d'un dixième d'atmosphère, il est autocoupeur. Son palier est très plat. Dans les conditions de son utilisation, son mouvement propre est de 5 impulsions par minute.

Rappelons à ce propos que les impulsions ne sont transmises aux échelles que pendant une fraction du temps (exactement $\frac{9,4.10^{-3}}{2.10^{-2}} = 47$ o/o, cf. chap. II, § 3) ; le taux de comptage de 5 par minute indiqué ci-dessus, et tous ceux qui seront rapportés par la suite, représentent le nombre des impulsions enregistrées pendant une durée mesurée au chronomètre ; ce sont tous des taux fictifs, égaux à 47 o/o des taux réalisés pendant les intervalles d'ouverture du dispositif de comptage.

L'intensité de la source radioactive n'est pas constante, à cause des variations inévitables que subit le débit de deutons au cours du

temps. Les courbes d'absorption n'auront de signification que si nous nous libérons de ces fluctuations. Aussi, pour tracer ces courbes, rapportons-nous les activités relevées dans le compteur-cloche à celles qu'enregistre simultanément un moniteur. Ce moniteur est un petit compteur Geiger-Muller cylindrique à parois minces de magnésium (type 10B1 du C. E. A.), fixé à l'extrémité du tube porte-cible, sur le côté. Sa position reste invariable, de même que l'épaisseur de matière interposée entre sa paroi et la cible. Son mouvement propre est faible (7 coups par minute).

Les compteurs sont entourés d'une cage formant écran électrostatique. Des blindages en plomb les protègent contre les rayons X diffusés.

Nous avons choisi de tracer les courbes d'absorption dans le carbone. Les écrans de graphite utilisés ont une superficie de 5×6 cm, et une épaisseur de $0{,}85 \pm 0{,}01$ g./cm².

2. **Résultats**. — Les courbes d'absorption du rayonnement β du lithium 8 et du bore 12 sont représentées toutes deux sur la figure 11. Le fait qu'elles aient été obtenues dans les mêmes conditions de géo-

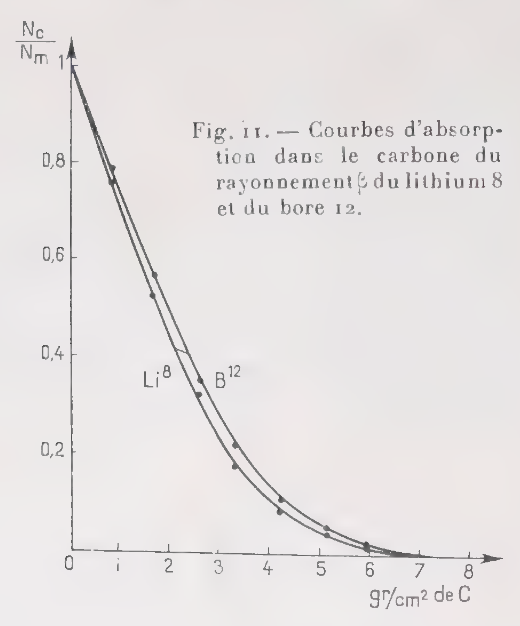


Fig. 11. — Courbes d'absorption dans le carbone du rayonnement β du lithium 8 et du bore 12.

métrie autorise en effet une comparaison directe entre elles. Les ordonnées sont proportionnelles aux rapports $\frac{N_c}{N_m}$ normalisés à la

valeur 1 pour une épaisseur nulle de graphite sur le compteur-cloche (en ce point le rayonnement est encore absorbé par 70 mg./cm² de matière, comprenant la cible, son support et la fenêtre du compteur). N_c et N_m représentent les taux de comptage du compteur-cloche et du moniteur, après déduction des mouvements propres et d'un certain nombre d'effets parasites, essentiellement dus aux rayons X émis par le générateur et à la radioactivité β qui se forme graduellement sur la cible au fur et à mesure que se poursuit le bombardement. Ces corrections sont d'ailleurs faibles (inférieures à 1 o/o pour une épaisseur nulle d'absorbant). Nous les avons évaluées en encadrant chaque mesure relative à un point de la courbe d'absorption de mesures auxiliaires, effectuées en interrompant de façon permanente au moyen du relais R l'irradiation de la cible, tout en laissant le générateur fonctionner dans les mêmes conditions.

D'après le travail de Hornyak et Lauritsen (5), le rayonnement β du bore 12 est un peu plus énergique que celui du lithium 8, les deux spectres étant grossièrement décalés de 0,8 MeV l'un par rapport à l'autre. Comme on doit s'y attendre, on constate que la courbe d'absorption du lithium 8 se place légèrement en dessous de celle du bore 12.

Les limites des deux spectres, déduites des courbes d'absorption, correspondent à 6,8 ± 0,4 g./cm² de carbone pour le lithium 8 et à 7,2 ± 0,4 g./cm² de carbone pour le bore 12. Cette dernière valeur est en bon accord avec la mesure d'Hereford (15), qui a obtenu 7,0 ± 0,2 g./cm² d'aluminium pour la limite d'absorption du spectre β du bore 12.

On sait que dans le domaine habituel d'énergie des spectres β, leurs parcours R sont reliés à leurs énergies maxima E par la relation linéaire (16) :

$$R_{g./cm^2} = 0{,}542\, E_{MeV} - 0{,}133. \qquad (1)$$

On voit que les points correspondant au lithium 8 et au bore 12 se placent tout à fait bien sur la droite R(E), en adoptant pour E les valeurs mesurées par Hornyak et Lauritsen, et pour R les chiffres donnés ci-dessus.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE COINCIDENCES ENTRE RAYONS β ET γ

1. Montage des compteurs. — Donnons d'abord quelques indications sur le montage des compteurs, inspiré de celui que Thirion a employé dans ses expériences de coïncidences entre protons et rayons γ (17). Les photographies des figures 9 et 10 compléteront nos explications.

Le compteur-cloche précédemment utilisé au tracé des courbes d'absorption sert ici de détecteur de rayons β. Il est logé avec son préamplificateur dans un tube d'acier qu'on peut déplacer verticalement le long d'une crémaillère. Ceci permet de régler à volonté la distance entre le compteur et la cible, et, en le descendant suffisamment, d'avoir accès à sa fenêtre pour la recouvrir d'écrans absorbants d'épaisseur voulue.

Pour détecter les rayons γ, nous utilisons une couronne de douze compteurs Maze cylindriques, à cathode externe en graphite colloïdal, montés en parallèle entre la haute tension et la masse. Ces compteurs, qui nous ont été fournis par le C. E. A. (type 110 HP9) ont un diamètre de 20 mm. et une longueur utile de 200 mm. Leurs caractéristiques sont satisfaisantes à condition qu'on ne dépasse pas un certain taux de comptage (1 300 coups par minute et par compteur). Leur mouvement propre est cependant important (50 coups par minute et par compteur). Supportés par un bâti indépendant du compteur-cloche, les douze compteurs, entourés d'enveloppes tubulaires en métal (cuivre ou plomb) pour augmenter leur efficacité aux rayons γ, sont régulièrement disposés autour de la cible, située dans leur plan médian ; ils s'appuient le long des génératrices d'un cylindre métallique (en acier ou en plomb), parallèle à l'axe du générateur, qui les sépare de la cible et empêche les rayons β les plus rapides du lithium 8 et du bore 12 de parvenir jusqu'à eux. L'angle solide sous lequel on voit de la cible le volume utile des douze compteurs représente (51 ± 1) o/o de l'angle solide total. Ajoutons enfin que le préamplificateur associé à ces compteurs est fixé sur le bâti qui les supporte, à proximité immédiate de leurs fils.

Nous avons été amené, pour réduire le taux des coïncidences parasites dues à la radiation cosmique, à entourer la couronne des compteurs de rayons γ d'une seconde couronne, composée de vingt-huit compteurs du même type, jointifs, reliés en parallèle entre la haute tension et la masse et montés en anticoïncidence avec les compteurs de rayons β et γ. L'épaisseur de matière séparant les deux couronnes est suffisante pour qu'on puisse affirmer qu'un photon d'énergie inférieure à 8 MeV ne peut déclancher simultanément un des douze compteurs de rayons γ et un des vingt-huit compteurs d'anticoïncidence, en excluant des effets secondaire d'importance négligeable.

L'ensemble du montage est entouré par une cage métallique formant blindage électrostatique, recouverte de protections en plomb contre les rayons X du générateur. A sa partie supérieure est fixé le préamplificateur associé aux compteurs d'anticoïncidence.

2. Rappel de la méthode des coïncidences entre rayons β et γ. — Nous ne reprendrons pas ici l'exposé d'ensemble de cette méthode. Son

application à l'étude des schémas de désintégration variés qui peuvent se présenter a été développée par de nombreux auteurs. Nous renverrons aux travaux de Maier-Leibnitz (18), Wiedenbeck et Chu (19), Mitchell (20), Renard (21).

Nous rappellerons simplement que l'étude d'un cas particulier s'effectue en mesurant, en fonction de l'épaisseur e d'absorbant placée sur le trajet des rayons β, le rapport r du nombre des coïncidences β-γ enregistrées au nombre des rayons β simultanément comptés.

Dans le cas du lithium 8 et du bore 12, nous cherchons à mettre en évidence une désintégration complexe schématisée par la figure 12.

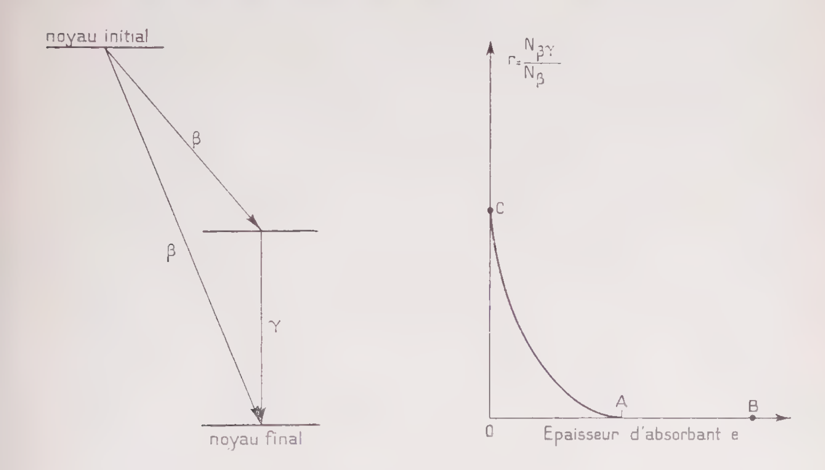


Fig. 12. — Schéma de désintégration β complexe et courbe $r(e)$ correspondante.

En l'absence d'effets parasites, la courbe $r(e)$ correspondante a la forme indiquée sur la même figure. Le point A où elle s'annule, limite d'absorption du spectre mou, donne l'énergie maximum E_A de ce spectre. Le point B, situé au delà, représente la limite d'absorption du spectre dur, d'énergie maximum E_B.

D'autre part, le rapport d'embranchement ε du spectre mou s'obtient en considérant le point C qui correspond à une absorption nulle des rayons β. On a en effet :

$$\varepsilon = \frac{r(0)}{\rho_E} \qquad \text{(II)}$$

en désignant par $r(0)$ l'ordonnée de C et par ρ_E le rendement du détecteur de rayons γ pour les photons d'énergie $E = E_B - E_A$ associés au spectre β mou.

3. Mesure du rendement des compteurs de rayons γ. — On voit que la connaissance du rendement ρ est nécessaire à l'exploitation des résultats d'une expérience de coïncidences entre rayons β et γ. Nous avons mesuré ρ pour des photons de différentes énergies, en effectuant des coïncidences β-γ et γ-γ avec un certain nombre de radioéléments β dont le schéma de désintégration est connu. Cette méthode a été employée par Renard, qui l'a développée aux pages 52

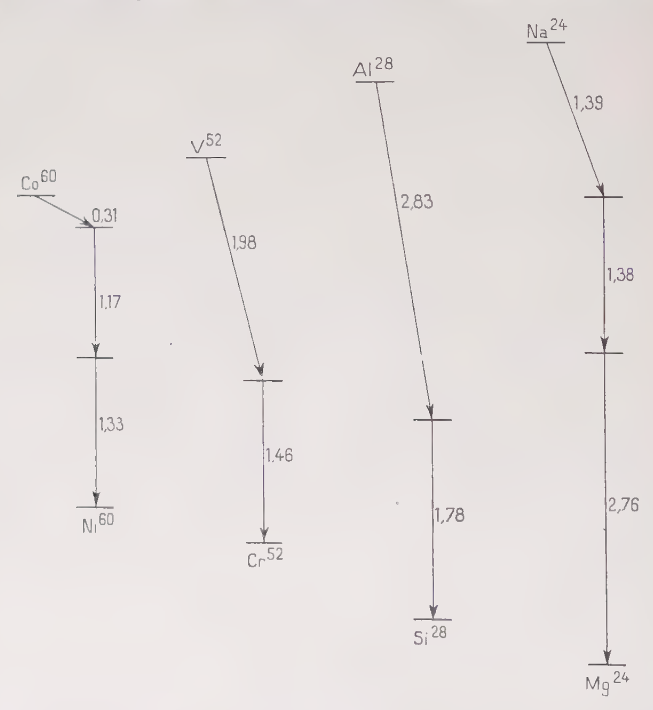


Fig. 13. — Schémas de désintégration β de Co_{60}, V_{52}, Al_{28} et Na_{24} ; les chiffres indiqués représentent, en MeV, les énergies des transitions β et γ.

et suivantes de sa thèse de doctorat (21), à laquelle nous renvoyons. Dans ce qui suit, nous retiendrons seulement ce qui concerne nos propres mesures.

Elles sont faites dans les conditions mêmes de nos expériences sur le lithium 8 et le bore 12, c'est-à-dire que les sources radioactives auxiliaires sont placées au centre de la double couronne de compteurs, à l'extrémité du même tube en laiton qui porte habituellement la cible de lithium ou de bore. Les compteurs de rayons γ sont entourés des mêmes tubes de cuivre et séparés de la source par le

même cylindre d'acier. La couronne d'anticoïncidence est branchée. Les impulsions issues des compteurs et les impulsions en coïncidence sont transmises en permanence aux échelles, le comptage intermittent n'ayant plus ici sa raison d'être. Dans le cas de coïncidences entre rayons β et γ, le compteur-cloche, sans écran absorbant sur sa fenêtre, est placé à sa cote habituelle sous la source radioactive. Dans le cas de coïncidences entre rayons γ et γ, la couronne des douze compteurs est scindée en deux ; nous branchons séparément en parallèle deux

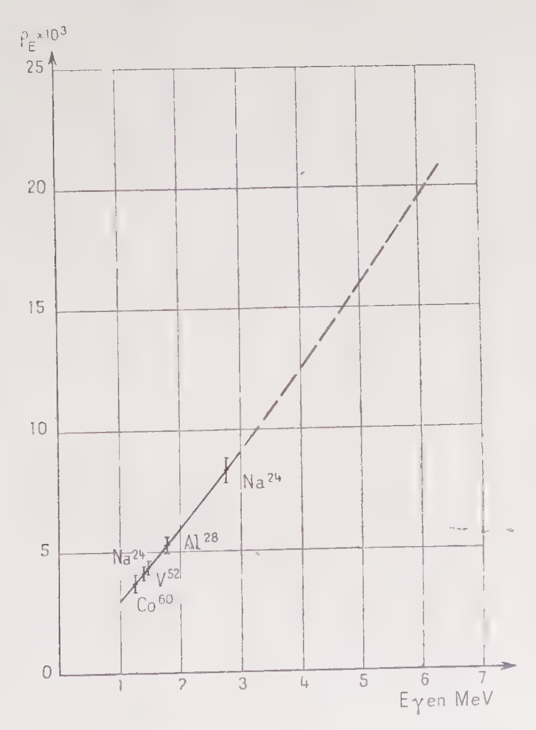


Fig. 14. — Rendement ρ_E de la couronne des compteurs de rayons γ pour des photons de différentes énergies E_γ.

séries de six compteurs entre lesquelles nous étudions les coïncidences. Dans chaque cas nous tenons évidemment compte des coïncidences fortuites et de celles qui sont dues à la radiation cosmique.

Nous avons fait choix, pour ces mesures auxiliaires, des radioéléments β^- suivants :

Co_{60} (22, 23, 24) ; V_{52} (25, 26, 27) ; Al_{28} (28, 29) ; Na_{24} (30, 31, 32).

Les références indiquées justifient les schémas de désintégration reproduits sur la figure 13. Celui du V_{52} n'est pas encore entièrement élucidé ; cependant le support d'acier sur lequel notre source est posée arrête le rayonnement électronique mou observé par Renard (21), ce qui autorise l'emploi de ce radioélément ici. Dans le cas du Na_{24}, le rayon γ de 3,6 MeV dont l'existence a été signalée par Beghian, Bishop, Halban (33) est trop peu intense pour apporter de grosses modifications au schéma de la figure 13.

Dans le cas du Co_{60}, une seule mesure de coïncidences γ-γ nous permet de calculer, avec une approximation suffisante, le rendement de la couronne des compteurs pour des rayons γ d'énergie

$$\frac{1,17 + 1.33}{2} = 1,25 \text{ MeV}.$$

Tant avec le Na_{24} qu'avec le Co_{60}, les corrections à apporter par suite de la corrélation angulaire des deux rayons γ en cascade (34, 35) sont négligeables dans les conditions de notre montage, et nous n'en avons pas tenu compte.

La figure 14, qui réunit les résultats des différentes mesures effectuées, fournit, avec une erreur relative d'environ 5 o/o, le rendement de la couronne des douze compteurs, pour des rayons γ d'énergie comprise entre 1 et 3 MeV. De tous les radioéléments utilisables ici, le Na_{24} est celui qui émet les rayons γ les plus durs ; aussi, pour des énergies supérieures à 3 MeV devrons-nous extrapoler la courbe de la figure 14.

4. **Etude des causes de coïncidences parasites.** — Les embranchements que nous cherchons à mettre en évidence dans le spectre de désintégration du lithium 8 et du bore 12 sont, d'après le chapitre I, peu intenses, à supposer même qu'ils existent. Aussi est-il essentiel pour le succès de notre expérience de coïncidences entre rayons β et γ de réduire au strict minimum les coïncidences parasites, et de pouvoir évaluer celles qui subsisteront.

Nous pouvons grouper les coïncidences parasites en quatre catégories que nous passerons successivement en revue :

1° *Coïncidences fortuites.* — Elles sont faciles à évaluer quand on connaît le temps de résolution τ du sélecteur de coïncidences. Si les comptages étaient ininterrompus, leur nombre moyen n au cours d'une durée t serait donné par la formule bien connue :

$$n = 2 n_\beta n_\gamma \frac{\tau}{t} \quad \text{(III)}$$

en désignant par n_β et n_γ le nombre d'impulsions issues respectivement des compteurs de rayons β et γ pendant le temps t. Mais nous comptons ici les impulsions par intermittences, au cours d'inter-

valles de durée x séparés par des intervalles sans comptage de durée y. Les nombres d'impulsions n, n_β et n_γ enregistrées au cours d'une mesure effectuée dans ces conditions, et durant un temps T lu au chronomètre, correspondent en fait à un temps effectif de comptage $t = T \frac{x}{x+y}$ qui doit figurer dans la formule (III). Il vient ainsi :

$$n = 2 n_\beta n_\gamma \frac{\tau}{T} \frac{x+y}{x} \qquad \text{(IV)}$$

Nous avons $\tau \sim 5 . 10^{-7}$ sec. et sensiblement $x = y$; d'où en exprimant T en minutes :

$$n = \frac{10^{-7} n_\beta . n_\gamma}{3T} . \qquad \text{(V)}$$

2° *Coïncidences dues au rayonnement cosmique.* — Leur nombre, qui dépend de l'angle solide sous lequel on voit la couronne des compteurs de rayons γ du centre du compteur-cloche, varie avec la position de ce dernier. Dans les conditions de géométrie normalement adoptées, le nombre moyen de coïncidences dues au passage d'un rayon cosmique à travers les compteurs est de 2 par minute. Ce chiffre nous a paru prohibitif, eu égard à la faiblesse des effets recherchés. Nous l'avons ramené à moins de 1 en quatre minutes grâce à la couronne de compteurs d'anticoïncidence que nous avons décrite plus haut ; les coïncidences parasites dues au rayonnement cosmique ne sont alors plus gênantes.

Il peut certes arriver qu'une coïncidence vraie entre rayons β et γ survienne par hasard au moment où une impulsion sort indépendamment de la couronne d'anticoïncidence, et soit perdue de ce fait. Mais le risque est négligeable : la durée des impulsions d'anticoïncidence est inférieure à 10 μs et même aux taux de comptage les plus élevés (20 000 impulsions par minute pour l'ensemble des 28 compteurs), la perte de coïncidences vraies est inférieure à 1 o/o.

3° *Coïncidences dues à des radioactivités parasites formées au cours du bombardement.* — Conformément aux conclusions du chapitre II, paragraphe 2 nous devons nous protéger contre :

a) Le C_{11} et le N_{13} ; ils ne sont gênants qu'en l'absence d'écran absorbant sur la fenêtre du compteur-cloche ; aussi les mesures correspondantes sont-elles toujours effectuées avec des cibles fraîches, n'ayant subi qu'un bombardement de courte durée.

b) Un certain nombre d'activités que peuvent former dans la matière voisine des compteurs les neutrons issus de la cible ; pour réduire ces effets, nous avons évité d'employer au voisinage du compteur-cloche l'aluminium et le cuivre qui, sous l'action des neutrons lents ou rapides donnent naissance avec une forte intensité à des radioéléments à courte période générateurs de coïncidences entre rayons β et γ

(Al_{28}, Mg_{27}, Cu_{62}, Cu_{64}, Cu_{66}); dans la même intention, nous avons utilisé des écrans absorbants en acier ou en carbone, qui ne présentent pas cet inconvénient.

4° *Coïncidences dues au rayonnement de freinage des rayons β.* — A la traversée de la matière, les rayons β subissent des accélérations dans le champ électrostatique des atomes rencontrés et peuvent perdre brusquement une part de leur énergie cinétique sous forme d'un photon. La théorie de ce « rayonnement de freinage externe » a été donnée par Bethe et Heitler (36). La particule β peut d'ailleurs subir un effet analogue dans le champ électrostatique du noyau qui l'a émise ; c'est ce qu'on appelle alors le « rayonnement de freinage

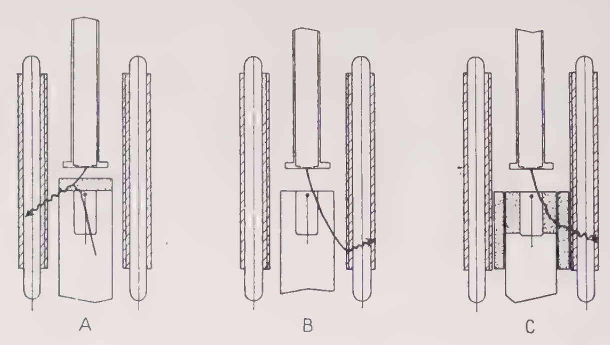


Fig. 15. — Schémas de coïncidences parasites imputables au rayonnement de freinage des rayons β dans les conditions de notre montage.

interne » dont la théorie, élaborée par Knipp et Uhlenbeck (37), a été récemment étendue par Wang-Chang et Falkoff (38) au cas des transitions β interdites.

Nous pouvons escompter que ces rayonnements joueront un rôle important dans le cas de spectres β aussi énergiques que ceux du bore 12 et du lithium 8. Les coïncidences à craindre entre rayons β et photons de freinage, dans les conditions de notre montage expérimental, seront la conséquence de deux effets principaux :

a) au cours de son passage à travers un écran absorbant, un rayon β émet un photon qui est détecté par la couronne de compteurs de rayons γ ; il est lui-même enregistré dans le compteur-cloche à sa sortie de l'écran (cf. fig. 15 A) ;

b) après avoir traversé le compteur-cloche, un rayon β donne naissance dans la matière où il est ralenti à un photon qui est détecté. L'effet sera surtout sensible si le rayon β parvient dans la paroi métallique qui entoure les compteurs de rayons γ (fig. 15 B) ; dans le cas habituel où nous entourons le compteur-cloche d'un blindage en graphite, il pourra également se former un photon de freinage dans le graphite (fig. 15 C). Contrairement à l'effet *a*, l'effet *b* est maxi-

mum en l'absence d'écrans absorbants sur le compteur-cloche, et diminue rapidement au fur et à mesure qu'on dispose les écrans.

Il est malheureusement impossible de chiffrer *a priori* l'importance de ces effets. Les formules théoriques relatives au rayonnement de freinage sont compliquées. On se heurte à des calculs inextricables dès qu'on tente de les appliquer à un cas concret. Dans ces calculs doivent en effet intervenir, en plus de la géométrie du dispositif expérimental et de la nature des matériaux employés, la diffusion des particules β au cours de leur parcours, l'efficacité des compteurs pour des photons d'énergie quelconque, etc...

Pour délimiter les effets du rayonnement de freinage dans notre cas, nous étions obligé de choisir certains de ses aspects, prêtant à des contrôles expérimentaux. Nous nous sommes basé sur les conclusions théoriques suivantes :

A) La distribution spectrale du rayonnement de freinage externe est pratiquement indépendante du numéro atomique Z de la matière traversée.

B) Son intensité est proportionnelle à $\frac{Z^2}{A}$ pour une même masse superficielle de matière traversée, de masse atomique A.

C) Qu'il s'agisse du rayonnement de freinage interne ou externe, l'angle moyen entre la direction du rayon β d'énergie E et celle du photon émis est de l'ordre de $\frac{mc^2}{E}$, soit ici de quelques degrés.

5. Description des expériences. — Chaque jour, avant d'entreprendre les expériences, on « prépare » le générateur de deutons en le faisant fonctionner pendant une demi-heure environ, sans diriger le faisceau sur la cible. Celle-ci, mise en place la veille au soir, est fraîche ; on limite ainsi l'importance des dépôts de carbone que provoque un bombardement prolongé.

Les expériences ont pour but le tracé de la courbe $r(e)$, définie au paragraphe 2 ci-dessus. Elles comportent, pour une série d'écrans absorbants placés sur la fenêtre du compteur-cloche, le comptage simultané des impulsions issues de ce compteur, des impulsions de la couronne de compteurs de rayons γ et de leurs impulsions en coïncidence. Comme nous l'avons fait pour le tracé des courbes d'absorption, nous alternons des mesures dites principales, au cours desquelles fonctionne le bombardement intermittent, et des mesures dites auxiliaires, effectuées en interrompant de façon permanente le bombardement de la cible au moyen du relais R, tout en laissant le générateur de deutons fonctionner dans les mêmes conditions. La durée de chacune de ces mesures est en moyenne d'un quart d'heure.

Le nombre des impulsions enregistrées au cours d'une mesure prin-

cipale peut ainsi être corrigé des effets qui ne sont pas dus à la radioactivité du lithium 8 et du bore 12 : en particulier de ceux du rayonnement cosmique et de ceux des radioactivités à plus longue période qui peuvent se former au cours du bombardement (cf. § 4 ci-dessus, 2° et 3°). Une réserve s'impose toutefois : à supposer qu'une activité parasite, de période comparable à celle du Li_8 ou du B_{12}, se forme en conséquence du bombardement, les mesures auxiliaires ne permettraient pas de tenir compte de ses effets.

Il se trouve que nous avons rencontré une activité de cette nature. Sans entrer dans le détail des observations que nous avons faites à son sujet, signalons seulement que cette activité n'était enregistrée que par les compteurs de rayons γ, et qu'elle se manifestait uniquement lorsqu'ils étaient entourés de tubes en plomb ; son intensité était plus grande avec le lithium qu'avec le bore, pour une même quantité de radioélément formée. Nous avons été amené à penser qu'il s'agissait là d'une activité isomérique à courte période, formée dans le plomb par les neutrons rapides particulièrement abondants lors de la réaction $Li_7(d, n)Be_8$. Cette hypothèse sera justifiée par les recherches de la seconde partie de ce travail. Nous avons signalé ici l'existence de cette activité pour être complet. Son intervention a retardé et compliqué nos expériences ; elle n'en a toutefois pas compromis les conclusions, comme nous le verrons un peu plus loin en comparant les résultats obtenus selon que les compteurs de rayons γ sont entourés de plomb ou de cuivre.

Indépendamment de cette activité isomérique, les seuls effets parasites dont les mesures auxiliaires ne tiennent pas compte sont ceux du rayonnement de freinage ; ils sont en effet liés à la radioactivité étudiée et cessent avec elle. Nous avons réduit autant que nous avons pu les coïncidences parasites imputables au rayonnement de freinage de la façon suivante : nous avons d'une part utilisé des écrans absorbants en graphite de façon à atténuer l'effet de ce rayonnement désigné par *a*) (cf. ci-dessus § 4, 4°) ; d'autre part, pour combattre l'effet désigné par *b*), nous avons disposé autour du compteur-cloche un blindage cylindrique en graphite de 25 mm. d'épaisseur, qu'on peut voir sur la photographie de la figure 9.

∴

Les courbes $r(e)$ représentées sur les figures 16 et 17 ont été tracées dans ces conditions, les compteurs de rayons γ étant successivement entourés de plomb et de cuivre. A titre indicatif nous avons groupé dans les deux tableaux ci-dessous les observations qui ont servi à l'établissement de deux de ces courbes.

TABLEAU I. — *Courbe* r(e) *du bore 12.*

Compteurs de rayons γ entourés de tubes de plomb de 4 mm. d'épaisseur et séparés de la cible par un cylindre de plomb de 4,5 mm. d'épaisseur ; écrans absorbants en graphite de 5 × 6 cm. et d'épaisseur 0,85 ± 0,01 g./cm².

e g./cm²	N_β	$(N_{\beta\gamma})_0$	$(N_{\beta\gamma})_{c+r}$	$(N_{\beta\gamma})_f$	$N_{\beta\gamma}$	$10^4 r$
0	502 500	455	32	20	403	8
0,85	325 000	193	6	16	171	5,2
1,70	794 000	397	25	39	333	4,2
2,55	449 500	187	21	22	144	3,2
3,40	1 183 000	387	36	90	261	2,2
4,25	938 000	320	61	153	106	1,2

TABLEAU II. — *Courbe* r(e) *du lithium 8.*

Compteurs de rayons γ entourés de tubes de cuivre de 4 mm. d'épaisseur et séparés de la cible par un cylindre d'acier de 5 mm. d'épaisseur ; mêmes écrans en graphite que ci-dessus.

e g./cm²	N_β	$(N_{\beta\gamma})_0$	$(N_{\beta\gamma})_{c+r}$	$(N_{\beta\gamma})_f$	$N_{\beta\gamma}$	$10^4 r$
0	827 000	722	105	55	562	6,8
0,85	936 000	573	89	68	416	4,5
1,70	921 500	584	87	128	369	4
3,40	520 500	264	46	60	158	3
4,25	420 000	311	101	106	114	2,7

Ces tableaux appellent les commentaires suivants :

Dans la première colonne figurent les épaisseurs e de carbone absorbant placé sur la fenêtre du compteur-cloche ; elles sont exprimées en grammes par centimètre carré.

N_β représente le nombre des impulsions issues du compteur-cloche, corrigé dans chaque cas par les mesures auxiliaires ; les corrections sont d'ailleurs très faibles (de l'ordre de 1 o/o).

$(N_{\beta\gamma})_0$ représente le nombre total des coïncidences enregistrées au cours des mesures principales ; parmi elles se trouvent $(N_{\beta\gamma})_{c+r}$ coïncidences dues à la radiation cosmique ou aux radioactivités β à plus longue période formées au cours du bombardement, et $(N_{\beta\gamma})_f$ coïncidences fortuites ; les premières sont évaluées au moyen des mesures auxiliaires, les secondes par la formule (V).

Dans la sixième colonne figurent les valeurs de $N_{\beta\gamma} = (N_{\beta\gamma})_0 - (N_{\beta\gamma})_{c+r} - (N_{\beta\gamma})_f$; et dans la septième celles de $r = \frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}$ multipliées par 10^4.

Nous avons adopté l'expression $\sqrt{(N_{\beta\gamma})_0} + \sqrt{(N_{\beta\gamma})_{c+r}} + \sqrt{(N_{\beta\gamma})_f}$ comme valeur de l'erreur statistique affectant $N_{\beta\gamma}$. Les chiffres portés aux tableaux ci-dessus montrent que l'erreur relative augmente rapidement avec l'épaisseur des écrans. Au delà de 5 g./cm² d'absorbant, les effets parasites deviennent tellement prépondérants que les points expérimentaux, affectés d'erreurs considérables, perdent toute signification.

∴

Dans le cas du B_{12} (fig. 16) comme dans celui du Li_8 (fig. 17), si l'on multiplie par 1,25 les ordonnées de la courbe $r(e)$ obtenue avec le plomb, elle se superpose exactement à la courbe obtenue avec le cuivre. Ce résultat montre que l'activité isomérique formée dans le plomb n'apporte aucun trouble aux mesures de coïncidences ; il signifie simplement que le rendement de la couronne de compteurs est de 25 o/o plus grand avec le cuivre qu'avec le plomb. Nous sommes ainsi autorisé à comparer directement les résultats obtenus selon que les compteurs sont entourés de cuivre ou de plomb, en tenant évidemment compte de leurs rendements différents.

La discussion des courbes $r(e)$ sera faite au chapitre V mais auparavant, il nous faut encore les corriger en tenant compte des effets résiduels du rayonnement de freinage. A cette fin, nous avons procédé à la mesure du rapport r en modifiant les conditions des précédentes mesures d'après les remarques faites au pagraphe 4, 4°, du présent chapitre.

Ainsi, en l'absence d'écran absorbant nous avons étudié comment varie r lorsqu'on éloigne le compteur-cloche de la cible jusqu'à ce qu'il sorte de la couronne des compteurs de rayons γ ; ce faisant, nous éliminons l'effet du rayonnement de freinage externe rendu alors négligeable (cf. fig. 15 *c*) ; celui du rayonnement de freinage interne, qui en toute circonstance est d'ailleurs beaucoup plus faible

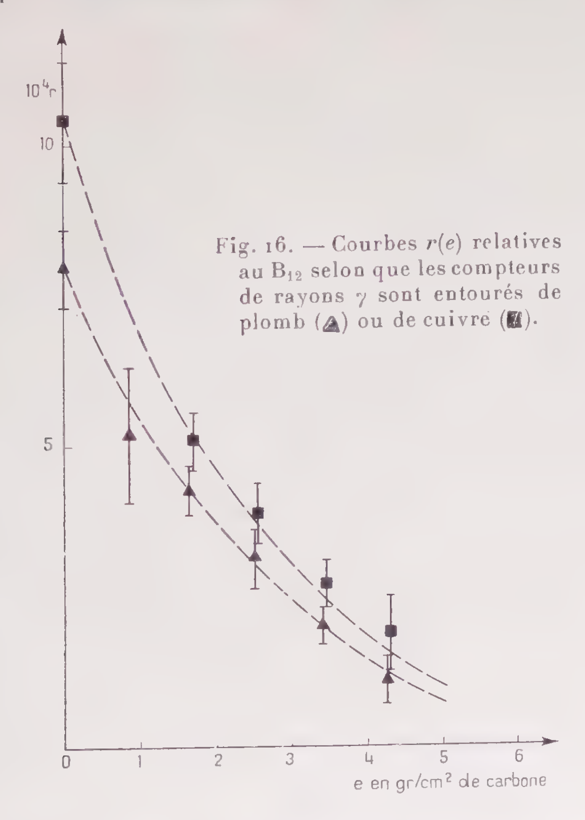


Fig. 16. — Courbes $r(e)$ relatives au B_{12} selon que les compteurs de rayons γ sont entourés de plomb (▲) ou de cuivre (■).

que le précédent, est annulé grâce à l'effet directif mentionné plus haut. L'examen des courbes des figures 18 et 19 montre que les ordonnées à l'origine des courbes $r(e)$ doivent être ramenées à $(7{,}5 \pm 1).10^{-4}$ dans le cas du bore 12, et à $(4 \pm 1).10^{-4}$ dans le cas du lithium 8 pour tenir compte des effets résiduels du rayonnement de freinage en l'absence d'écran absorbant.

Lorsqu'augmente l'épaisseur des écrans absorbants placés sur la fenêtre du compteur-cloche, l'effet du rayonnement de freinage externe, schématisé par la figure 15 A devient prépondérant, et c'est

lui qu'il s'agit maintenant d'évaluer, au moyen d'un procédé approprié. La théorie (cf. ci-dessus paragraphe 4, 4°) indique que son intensité est proportionnelle à Z^2/A, pour une même épaisseur absorbante en grammes par centimètre carré.

Nous avons mesuré les valeurs de r en utilisant des écrans d'acier,

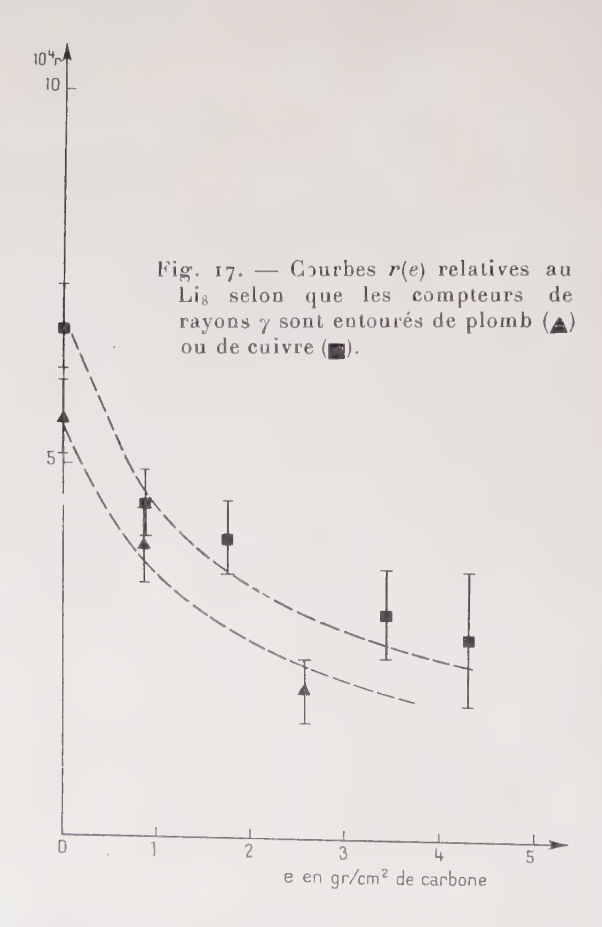


Fig. 17. — Courbes $r(e)$ relatives au Li_8 selon que les compteurs de rayons γ sont entourés de plomb (▲) ou de cuivre (■).

et nous les avons comparées à celles obtenues avec des écrans de carbone. Pour une même épaisseur absorbante dans les deux cas, nous avons constaté que les valeurs du rapport r étaient avec l'acier supérieures à ce qu'elles sont avec le carbone. Leur écart δr représente la différence des effets du rayonnement de freinage dans l'acier et dans le carbone. En posant qu'ils sont quatre fois plus intenses avec l'acier ($Z^2/A = 12$) qu'avec le carbone ($Z^2/A = 3$) nous pouvons évaluer leur

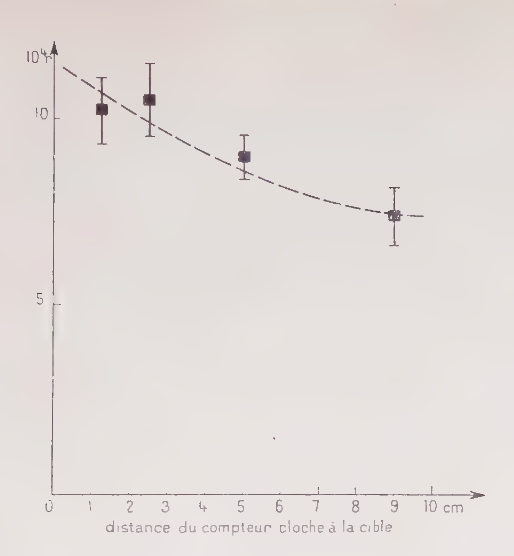


Fig. 18. — Variation du rapport r relatif au B_{12} avec la distance entre la fenêtre du compteur-cloche et la cible. Quand cette distance atteint 9 cm., le compteur-cloche sort presque entièrement de la couronne des compteurs de rayons γ.

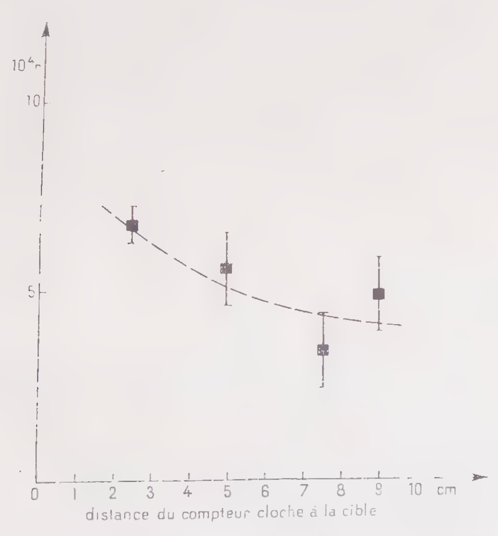


Fig. 19. — Variation du rapport r relatif au Li_8 avec la distance entre la fenêtre du compteur-cloche et la cible.

importance au tiers de l'écart δr lorsqu'on utilise des écrans de carbone.

Pour des épaisseurs d'absorbant comprises entre 2 et 5 g./cm², nous avons observé le même écart $\delta r = (3 \pm 1) . 10^{-4}$ avec le bore 12 et le lithium 8; ce résultat s'accorde avec le fait que, les spectres β de ces deux radioéléments étant très voisins, leurs rayonnements de freinage sont comparables. La correction à apporter aux courbes $r(e)$ pour des épaisseurs absorbantes comprises entre 2 et 5 g./cm² consiste donc à retrancher environ 10^{-4} des ordonnées de leurs points.

* * *

Le résultat de ces diverses corrections sera de faire apparaître les « coïncidences vraies » relatives au bore 12 et au lithium 8.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. Le cas du bore 12. — En ce qui concerne le bore 12, nous avons représenté sur la figure 20 la courbe $r(e)$ relative aux coïncidences vraies, les compteurs de rayons γ étant entourés de cuivre. Compte tenu des erreurs statistiques, nous pouvons seulement dire qu'elle se place dans la zone hachurée.

L'allure de cette courbe est conforme à celle de la figure 12. Elle s'accorde avec l'existence, dans le rayonnement du bore 12, d'un embranchement conduisant à un état excité du carbone 12 émetteur de rayons γ.

Nous savons que la courbe $r(e)$, qui représente à un coefficient numérique près, le rapport des courbes d'absorption du spectre mou et du spectre dur, s'annule en devenant tangeante à l'axe des abscisses (cf. fig. 12). Aussi les erreurs statistiques de comptage, importantes lorsque le nombre des coïncidences devient faible, rendent-elles toujours difficile la détermination de sa limite. Dans le cas présent, où le rapport d'embranchement du spectre mou est petit, l'imprécision devient considérable.

Pour aller plus loin, nous nous aiderons des connaissances que procurent d'autres réactions nucléaires sur les niveaux excités du carbone 12. On trouvera réunies les données les plus récentes à ce sujet dans un article de Hornyak, Lauritsen, Morrison, Fowler (39). Les niveaux bas du C_{12} sont très espacés ; au-dessous du seuil de

désintégration en trois particules α, deux seulement sont connus ; le premier, que nous désignerons par C_{12}^{*}, est à une énergie d'excitation de 4,45 ± 0,05 MeV ; le suivant, noté C_{12}^{**}, se place à 7 MeV environ au-dessus du fondamental. Il est raisonnable d'admettre que la transition β de moindre énergie du bore 12 conduit à l'un ou à l'autre

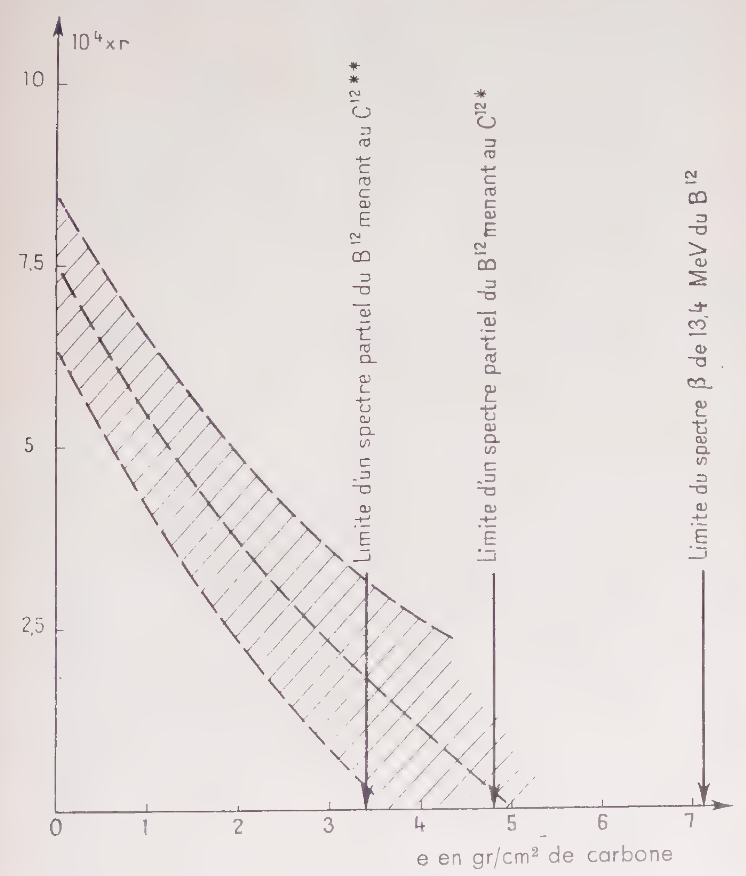


Fig. 20. — Courbe $r(e)$ relative aux coïncidences vraies dans le cas du B_{12}.

de ces niveaux. La limite de la courbe $r(e)$ dans l'un ou l'autre cas est indiquée sur la figure 20.

Rappelons que les conclusions de Hornyak et Lauritsen (5) étaient en faveur d'une transition β molle menant au C_{12}^{**}. Sans exclure cette possibilité, nos résultats sont davantage compatibles avec une tran-

sition menant au C_{12}^{*}. Il est évidemment possible que les deux transitions soient superposées, sans que nos expériences permettent de les discriminer. Une mesure directe de l'énergie des rayons γ associés à la désintégration β du bore 12 peut seule trancher la question.

Le rendement de la couronne de compteurs entourés de cuivre, pour des rayons γ d'énergie 4,5 MeV, résulte de l'extrapolation de la courbe de la figure 14 ; nous le chiffrons à $(15 \pm 1).10^{-3}$. Leur rendement, pour des rayons γ de 7 MeV, ne peut être déduit de la même courbe qu'avec une grande imprécision ; nous l'évaluons à $(23 \pm 5).10^{-3}$. Adoptant d'autre part $r(o) = (7,5 \pm 1).10^{-4}$ comme valeur de l'ordonnée à l'origine de la courbe $r(e)$, nous pouvons calculer au moyen de la formule (II) le rapport d'embranchement du spectre mou du B_{12}. En admettant que toutes les transitions accompagnées de rayons γ mènent au niveau C_{12}^{*}, nous obtenons :

$$\varepsilon = (5 \pm 1) \text{ o/o}.$$

Dans l'hypothèse, moins vraisemblable d'après nos résultats, où ces transitions conduiraient toutes au C_{12}^{**}, nous aurions de même

$$\varepsilon = (3 \pm 1) \text{ o/o}.$$

Quoi qu'il en soit, le rapport d'embranchement que nous mesurons est voisin de 4 o/o. Ce résultat est en accord satisfaisant avec les prévisions de Hornyak et Lauritsen, qui évaluaient à 5 o/o le pourcentage des transitions molles, dont une faible part pourrait mener à un état excité du carbone 12, émetteur de rayons α. L'observation par Alvarez (40) de particules α associées à la désintégration parallèle : $N_{12} \rightarrow C_{12} + \beta^{+}$, renforce cette dernière hypothèse.

Nous voulons ajouter une remarque, que nous ferons dans le cas, plus conforme à nos propres résultats, où les transitions molles du B_{12}, accompagnées de rayons γ, conduisent au niveau C_{12}^{*}, excité de 4,45 MeV. Désignant par f_1 et par f_2 les valeurs de la fonction théorique de Fermi $f(Z, W)$ relatives aux transitions β du B_{12} conduisant respectivement au fondamental et à l'état excité du C_{12}, par t_1 et t_2 les périodes spécifiques de ces deux désintégrations en compétition, nous calculons :

$$\log f_1 t_1 = 4,2$$
$$\log f_2 t_2 = 4,8.$$

Nous pouvons en conclure que les deux transitions sont permises. Or le moment angulaire total de l'état fondamental du carbone 12 est nul et celui de l'état excité ne peut l'être car, sinon, toute transition radiative entre les deux niveaux serait rigoureusement interdite, contrairement à l'expérience. Le fait que les deux transitions β du bore 12 soient permises ne peut alors s'expliquer dans le cadre des règles

de sélection de Fermi ($\Delta J = 0$, pas de changement de parité) ; il est par contre en accord avec celles de Gamow et Teller ($\Delta J = \pm 1$ ou 0, sauf $0 \rightarrow 0$, pas de changement de parité), si l'on admet que le fondamental du B_{12} et le C_{12}^{*} excité de 4,45 MeV sont deux états pairs, de moment angulaire total $J = 1$ pour le premier, $J = 1$ ou 2 pour le second. Cette dernière hypothèse est renforcée par la remarque de Goldhaber et Sunyar (41), que la plupart des noyaux constitués d'un nombre pair de neutrons et d'un nombre pair de protons possèdent un premier niveau excité pair de moment angulaire total égal à 2.

2. Le cas du lithium 8. — Les résultats obtenus au chapitre précédent dans le cas du lithium 8 se prêtent à une discussion analogue.

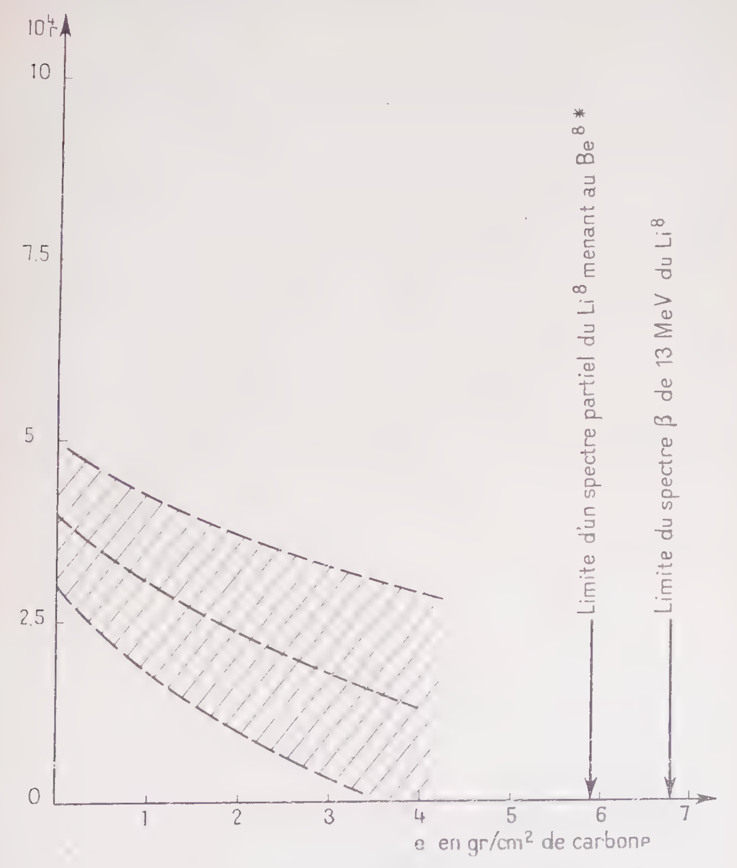


Fig. 21. — Courbe $r(e)$ relative aux coïncidences vraies dans le cas du Li_8.

Déduction faite des effets résiduels du rayonnement de freinage, il reste un effet que nous proposons d'attribuer à l'existence, dans le spectre des rayons β du Li_8, d'un embranchement menant à un état excité du Be_8, émetteur de rayons γ.

Le faible nombre des coïncidences vraies rend le tracé de la courbe $r(e)$ qui leur est relative encore plus imprécis que dans le cas précédent ; sur la figure 21 nous avons représenté par des hachures la région où elle se place. On voit que les importantes marges d'erreur rendent illusoire la discussion de sa limite ; cette dernière semble cependant correspondre à une épaisseur d'absorbant supérieure à 4 g./cm².

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, paragraphe 2, on ne connaît jusqu'à une énergie d'excitation de 17 MeV, qu'un seul niveau du Be_8 qui se désexcite par émission d'un rayon γ. Ce niveau, que nous désignerons par Be_8^*, est situé à une énergie de 4,9 MeV au-dessus du fondamental (13). Nous admettrons qu'il constitue l'état final des transitions β du Li_8 accompagnées de rayons γ ; la limite correspondante de la courbe $r(e)$ est indiquée sur la figure 21.

Adoptant $(16 \pm 1).10^{-3}$ comme valeur du rendement de notre couronne de compteurs pour des rayons γ de 4,9 MeV (cf. fig. 14) nous calculons que le rapport d'embranchement du spectre β correspondant est :

$$\varepsilon = (2 \pm 1) \text{ o/o}.$$

Selon Hornyak et Lauritsen, 10 o/o des transitions β du Li_8 ne mènent pas à l'état excité vers 3 MeV du Be_8. D'après le résultat précédent il n'y a qu'une faible partie d'entre elles qui soient accompagnées de rayons γ ; les autres conduisent vraisemblablement, comme le proposent Hornyak et Lauritsen, à des états excités supérieurs du Be_8, émetteurs de particules α.

Compte tenu d'un rapport d'embranchement $\varepsilon = 0{,}02$, la désintégration β du Li_8 conduisant au Be_8^* possède une période spécifique, $T = 45$ secondes. La valeur de $\log fT$ qui lui correspond est égale à 7, ce qui signifie que la transition est interdite.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE NUCLÉAIRE A VIE BRÈVE

CHAPITRE PREMIER

L'ISOMÉRIE ET LA MESURE DES PÉRIODES BRÈVES

1. Introduction. — Nous nous contenterons ici de quelques remarques nécessaires à la présentation de nos expériences, renvoyant, pour un exposé d'ensemble du phénomène de l'isomérie nucléaire, aux travaux de Berthelot (42) et de Segrè et Helmholz (43).

Les quelque cent cas d'isomérie actuellement connus, classés en raison de leur période, se rangent en deux groupes. Le premier, enfermé entre 10^{-10} et 10^{-6} sec. environ, comprend une quinzaine d'isomères ; le second s'étend de 1 à 10^7 sec. environ, avec une distribution à peu près uniforme en fonction du logarithme de la période. Ces transitions isomériques se classent en familles (41) caractérisées par la différence de moment angulaire total ΔI entre l'état initial et l'état final, et les parités de ces états. Cette classification s'accorde en général assez bien, et parfois de façon remarquable, avec les estimations théoriques de Weisskopf (44) déduites d'un modèle nucléaire quasi-atomique. Dans la bande de périodes située autour de 10^{-3} sec. devraient se manifester des transitions assez molles (de 10 à 100 KeV environ) avec $\Delta I = 2$, ou des transitions de grande énergie (0,3 à 2 MeV environ) avec $\Delta I = 3$. Il peut se faire que de telles transitions soient peu répandues, mais dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure des noyaux nous n'avons pas de raison d'exclure leur existence. Le fait qu'on ne connaisse actuellement aucune activité isomérique de période comprise entre celle du Ta^{181}, de $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ sec. (45) et celle du tantale de 0,33 sec. (46) reste vraisemblablement attribuable aux limitations des techniques expérimentales utilisables dans ce domaine.

2. Nature des présentes recherches. — Il nous a paru intéressant d'utiliser, pour la recherche d'isomères à courte période la méthode des irradiations intermittentes avec un accélérateur de particules. A notre connaissance, les seules applications qui aient été faites de

cette méthode dans ce domaine sont dues à Treacy (47) et à Brolley, Cooper, Hall, Livingston, Schlacks (48). Pour notre part, nous avons conçu un dispositif, adapté au générateur de deutons du laboratoire de Synthèse Atomique, pour rechercher des isomères formés par bombardement de neutrons. Sous sa forme actuelle, il est limité à la mesure de périodes comprises entre 1 seconde et quelques millièmes de seconde. Rappelons enfin que Ballini (49), au C. E. A., a entrepris indépendamment de nous une recherche parallèle d'états isomères de périodes comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} sec., par la méthode des coïncidences retardées.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1. Considérations générales. — Le principe général de fonctionnement est le même que pour les recherches de la première partie. Ici comme là, un automatisme assure la répétition régulière des intervalles de bombardement et de mesure. Cependant les conditions particulières des nouvelles expériences conduisent à modifier sensiblement la réalisation pratique du montage.

1° Le montage est destiné à la recherche d'activités isomériques ayant des périodes comprises entre 1 seconde et quelques 10^{-3} sec. environ. La durée des intervalles de bombardement et de mesure devant être de l'ordre de quelques périodes, il faut que la fréquence de répétition de notre dispositif soit variable entre 10 cycles par seconde et 1 cycle en 10 secondes, environ. Nous ne pouvons plus conserver le générateur de signaux carrés à 50 périodes précédemment utilisé ; nous voyons même que pour atteindre les fréquences de répétition les plus basses, un montage purement électronique ne sera pas viable et devra être remplacé, au moins en partie, par un dispositif mécanique.

2° Il s'agit ici de mesurer une période radioactive. Au cours de chaque cycle, les appareils enregistreurs auront à suivre la décroissance de la source en fonction du temps écoulé depuis la fin du bombardement. Il sera tout indiqué d'utiliser comme horloge le dispositif automatique commandant le cycle des opérations et de régler la marche des appareils enregistreurs sur la sienne.

3° Les agents de bombardement sont maintenant les neutrons rapides, eux-mêmes issus de réactions (*d*, *n*). Afin de disposer d'intensités suffisantes, nous serons conduit à utiliser des débits de deutons très supérieurs à ceux qu'ont nécessités les recherches de

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Septembre-Octobre 1952).

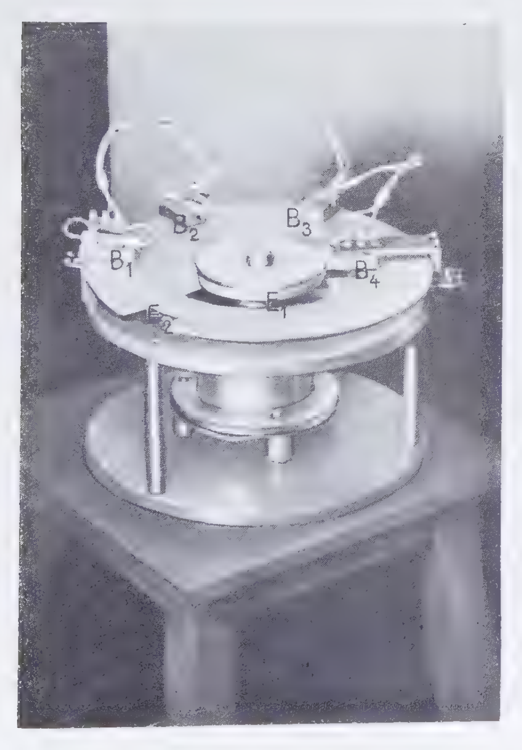


Fig. 22. — Dispositif automatique commandant le cycle des opérations par l'intermédiaire de cellules photoélectriques : la position qu'occupe le disque sur la photographie correspond à la fin du bombardement.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Annales de Physique
12e Série, t. 7 (Septembre-Octobre 1952).

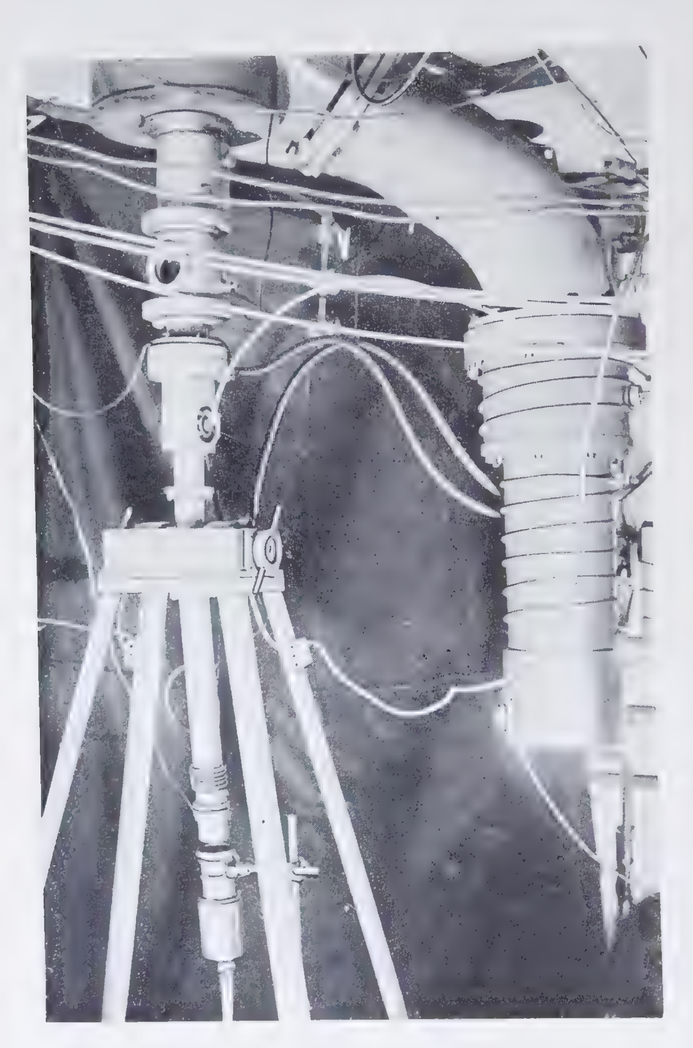


Fig. 23. — Disposition de la partie inférieure du générateur de neutrons, en vue de la recherche d'isomères à vie brève. On y voit le déflecteur électrostatique, l'électro-aimant sur son socle, la cible et le compteur de scintillations ; à droite la pompe à diffusion de vapeur d'huile du générateur.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

la première partie ; nous aurons d'autre part intérêt, pour faire des mesures de sections efficaces, à employer des deutons séparés des ions moléculaires. Les réactions $Li_7(d, n)Be_8$ et $B_{11}(d, n)C_{12}$ donnent avec de grands rendements des neutrons très énergiques, mais nous savons que se forment parallèlement le lithium 8 et le bore 12 dont les périodes tombent justement dans le domaine que nous voulons explorer. Aussi avons-nous fait choix de la réaction $Be_9(d, n)B_{10}$, dont le rendement, avec des deutons de 600 KeV, est presque égal à celui de $Li_7(d, n)Be_8$ (50). Son spectre de neutrons s'étend dans ces conditions jusqu'à 4.5 MeV environ (51). Il est vrai qu'à l'intérieur même de la cible de béryllium va se former sous l'action des neutrons rapides la réaction $Be_9(n, \alpha)He_6$, qui donne naissance à un radioélément de période 0,84 sec. Mais, sous réserve de certaines précautions, l'He_6 n'est pas très gênant : l'énergie maximum de son spectre est seulement de 3,22 MeV (52) ; sa désintégration n'est pas accompagnée de rayons γ (53) ; enfin, il est lui-même issu d'une réaction secondaire.

4° Nous n'aurons besoin ici que d'un seul détecteur, choisi pour son efficacité aussi bonne que possible aux radiations cherchées. Nous avons fait choix pour les détecter d'un compteur de scintillations, qui remplace avantageusement les compteurs Geiger-Muller pour l'enregistrement des rayons γ.

2. Commande du cycle des opérations. — Le dispositif qui commande automatiquement le cycle des opérations est représenté sur la photographie de la figure 22. Un moteur synchrone entraîne un disque D en aluminium, de 2 mm. d'épaisseur et de 25 cm. de diamètre, monté sur roulements à billes. Le disque est percé de deux encoches E_1 et E_2. Les quatre boîtiers en laiton, B_1, B_2, B_3, B_4, renferment chacun une cellule photoélectrique et une lampe, placées face à face de part et d'autre du disque. Lorsque le disque tourne, l'encoche E_1 découvre pendant un demi-tour la cellule du boîtier B_4 ; au cours du demi-tour suivant, cette dernière est obscurcie, tandis que l'encoche E_2 découvre successivement les trois autres cellules pendant des intervalles de temps égaux. Puis le cycle recommence. On recueille ainsi aux bornes des cellules des signaux S_1, S_2, S_3, S_4, dont la tension varie périodiquement selon la figure 24. Nous avons utilisé de petites cellules à couche d'arrêt (type M7-701-01 Philips), ayant une surface de 24 × 6 mm. Elles sont éclairées, à 13 mm. de distance, par des lampes 6 volts 0,3 ampères à filament axial. Dans les conditions du montage, on obtient aux bornes des cellules des signaux à fronts raides, d'amplitude 0,1 volt environ.

Le signal S_4 commandera le bombardement de la cible, qui durera aussi longtemps que la cellule du boîtier B_4 sera éclairée. Les mesures

de périodes s'effectueront en commandant le dispositif de comptage au moyen des signaux S_1, S_2, S_3, comme nous l'expliquerons par la suite. Indiquons dès maintenant que les trois boîtiers B_1, B_2, B_3, peuvent occuper à la périphérie du disque une position quelconque, que repère une graduation fixée sur le bâti du moteur. Tout en gardant la même largeur, les signaux S_1, S_2 et S_3 peuvent ainsi être déplacés à volonté dans l'intervalle de deux bombardements successifs.

Pour passer d'une gamme de périodes à une autre, il faut modifier dans la même proportion la durée des intervalles de bombardement et de mesure. Il suffit, pour ce faire, de changer la vitesse de rotation du disque. A cette fin, nous disposons d'une série de moteurs interchangeables dont les vitesses sont régulièrement échelonnées entre 600 tours et 5 tours par minute.

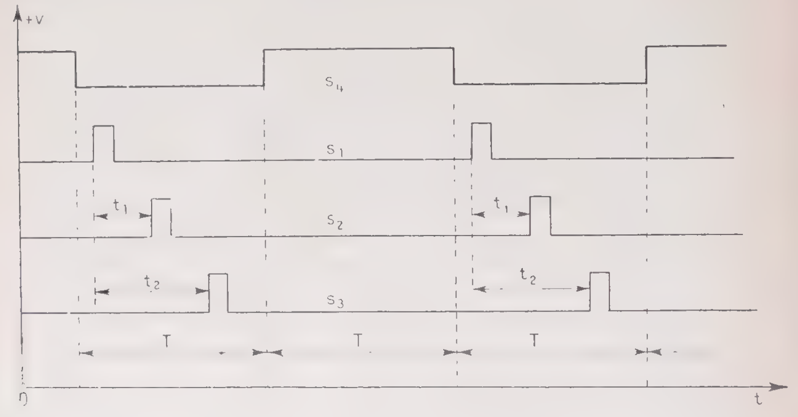


Fig. 24. — Variation périodique des signaux S_1, S_2, S_3, S_4.

3. Réalisation du bombardement. — Pour réaliser le bombardement intermittent de la cible, nous conservons le déflecteur électrostatique décrit dans la première partie (chap. II, par. 4). Il est cependant nécessaire d'apporter quelques modifications au montage.

1° Si l'activité isomérique étudiée a une période voisine de 10^{-2} sec., la durée du signal S_4 destiné à la commande du bombardement est au plus de l'ordre du dixième de seconde. On peut, pour l'amplifier, utiliser un amplificateur à liaisons par résistances et capacités, inspiré des modèles déjà décrits. Cela n'est plus possible si la période étudiée est de l'ordre de la seconde. Pour amplifier le signal S_4, qui dure alors plusieurs secondes, nous avons construit l'amplificateur à courant continu dont le schéma est représenté sur la figure 25.

2° Nous désirons utiliser pour le bombardement un faisceau de deutons pur. A cette fin, nous faisons passer le faisceau, après sa sortie du déflecteur électrostatique, dans l'entrefer d'un électro-aimant (¹), où règne un champ magnétique de 2 100 gauss, parallèle au champ électrostatique et constant dans le temps.

A sa sortie du champ magnétique, le faisceau de deutons, dévié sous un angle de 7°, traverse avant d'atteindre la cible un système de trois diaphragmes D_1, D_2, D_3, dont on verra la position sur la figure 26. La cible, plaquette de beryllium pur à 99,9 o/o a une surface de 30 × 30 mm. et une épaisseur de 4 mm. Elle est fixée sur le fond plat d'une boîte en cuivre rouge, isolée du générateur par un joint en caoutchouc et des bagues en plexiglas entourant les boulons de

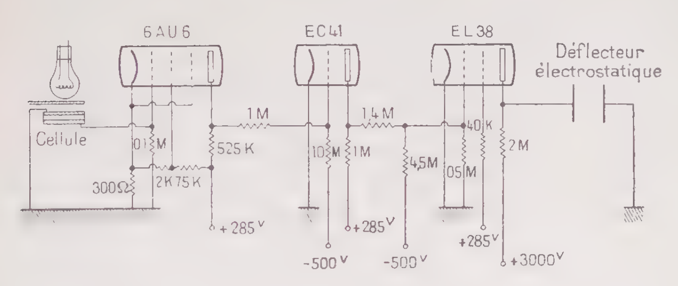


Fig. 25. — Amplificateur à courant continu pour la commande de la déflection électrostatique.

serrage. Les parois de la boîte, de 2 mm. d'épaisseur, sont juste suffisantes pour arrêter le rayonnement β de l'He_6 qui se forme à l'intérieur de la cible pendant les irradiations.

Au moyen de lames de quartz placées à différents endroits, nous avons observé le comportement des faisceaux d'ions après traversée du champ magnétique. Au niveau de la cible, et en l'absence des diaphragmes D_1, D_2, D_3, on en observe quatie, qu'on centre successivement en donnant au champ magnétique des valeurs proportionnelles à 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$ et 2. Le premier et le troisième, peu intenses, sont attribuables aux protons et aux ions $H_1H_2^+$. Le second et le quatrième, très intenses, correspondent aux deutons et aux ions $H_2H_2^+$. On constate, par une mesure de débits que les deux derniers sont à très peu près d'importance égale.

Le diaphragme D_1 arrête complètement les quatre faisceaux pendant les intervalles de temps où ils sont déviés par le champ électro-

(¹) Cet électro-aimant a été construit par Maurice Spighel, qui a bien voulu le mettre à notre disposition ; nous l'en remercions très vivement.

statique ; lorsque ce dernier est nul, le diaphragme D_2 laisse passer la totalité du faisceau de deutons, à l'exclusion des autres ; enfin le diaphragme D_3 sert à recueillir les électrons secondaires arrachés à la cible par le bombardement, ceci afin de permettre une mesure correcte du débit de deutons qu'elle reçoit. Cette mesure, qui assure en même temps un contrôle permanent du dispositif de déflection et du centrage du faisceau, est effectuée tout au long des expériences grâce à un microampèremètre branché entre la cible et la masse.

La photographie de la figure 23 représente l'ensemble du montage.

4. Détection et enregistrement de l'activité. — Le compteur de scintillations est placé sous la cible, l'espace qui les sépare étant juste nécessaire au logement de la substance irradiée. Nous avons adopté le photomultiplicateur RCA 5819 dont la photocathode, placée en bout et de large surface, est d'emploi particulièrement commode. Le choix du cristal résulte de plusieurs essais ; de tous les échantillons dont nous disposons celui qui présente le meilleur rendement pour des rayons γ de l'ordre de 1 MeV est un cristal de diphénylacétylène ayant la forme d'un cylindre de 38 mm. de diamètre et 20 mm. de hauteur. Ce bel échantillon, très clair, a été obtenu au C. E. A. par M. Pichat, dans les services de M. Guéron [1].

Le cristal, recouvert d'une pellicule d'aluminium servant de réflecteur, est placé au centre de la photocathode. Le photomultiplicateur, entouré d'un blindage en mumétal qui le protège du champ magnétique de l'électro-aimant, est logé avec son préamplificateur dans une enveloppe métallique étanche à la lumière, comportant une fenêtre mince (40 mg. cm⁻² de cuivre) devant le cristal. Le préamplificateur est constitué d'une lampe EF42 à sortie anodique. Les impulsions issues du phototube sont transmises sous câble coaxial d'impédance caractéristique 115 ohms à l'entrée d'un amplificateur où elles sont successivement écrêtées, discriminées et standardisées. La tension



Fig. 26. — Disposition des diaphragmes et de la cible.

[1] Nous adressons à MM. Guéron et Pichat tous nos remerciements pour avoir généreusement mis à notre disposition un certain nombre de cristaux compteurs, dont cet échantillon de diphénylacétylène.

normalement appliquée au photomultiplicateur est de 600 volts (tension négative sur la cathode, l'anode étant à la masse) : avec des tensions plus élevées, le bruit de fond du phototube augmente considérablement ; on règle d'autre part la discrimination pour avoir un bon rapport entre les impulsions « vraies » et celles du bruit de fond, sans trop perdre en efficacité. Nous avons mesuré le rendement du détecteur en le comparant à celui de la couronne de compteurs utilisés dans les expériences de la Première Partie (cf. chap. IV, § 3). Nous avons ainsi constaté que, dans les conditions habituelles de travail le rendement du compteur de scintillations pour les rayons γ du Co_{60}

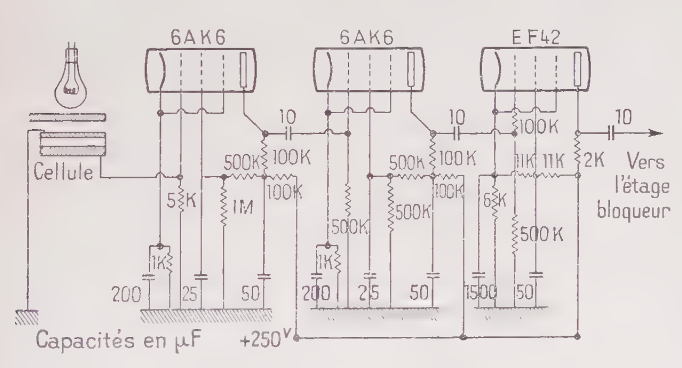


Fig. 27. — Circuit amplificateur du signal S_1 ; il y en a deux autres, identiques, pour l'amplification de S_2 et de S_3.

est de $(8.5 \pm 0,5)$ o/o, c'est-à-dire que sur un millier de rayons γ de 1,25 MeV environ pénétrant dans le cristal, nous en enregistrons 85 en moyenne. Dans les mêmes conditions, le bruit de fond du photomultiplicateur est de l'ordre de 15 impulsions par seconde.

Les impulsions sortant de l'amplificateur sont envoyées à l'entrée de l'étage bloqueur, décrit dans la Première Partie (ch. II, § 5). Pour les expériences sur le B_{12} et le Li_8, les trois circuits de l'étage bloqueur étaient commandés simultanément par un même signal et recevaient les impulsions de trois canaux différents. Ici leurs entrées sont réunies en parallèle : ils reçoivent tous les trois en même temps les impulsions du photomultiplicateur ; par contre ils sont respectivement commandés par chacun des trois signaux S_1, S_2, S_3, préalablement amplifiés jusqu'à une trentaine de volts. Un amplificateur spécial, conçu pour passer sans déformation notable des signaux carrés de durée maximum 1 seconde, a été construit à cette fin ; il comporte quatre canaux, dont un de secours, identiques au schéma de la figure 27. Chaque sortie de l'étage bloqueur est reliée à un numérateur mécanique par l'intermédiaire d'une échelle de 100. Au cours

de chaque cycle, on enregistre ainsi séparément les nombres d'impulsions qui passent pendant trois intervalles d'égale durée, distants l'un de l'autre dans le temps de quantités connues.

La figure 28 schématise l'ensemble du montage.

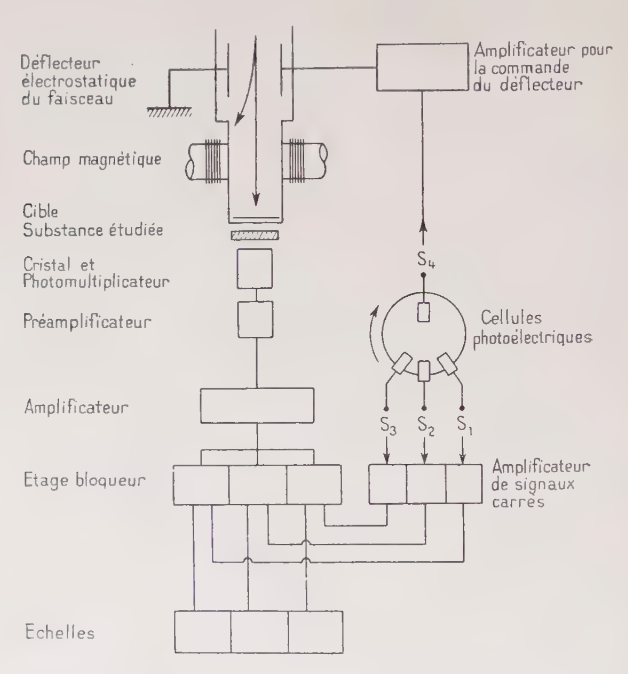


Fig. 28. — Schéma général du dispositif expérimental pour la mesure de périodes brèves.

CHAPITRE III

MESURES

1. **Conditions des mesures.** — Supposons qu'en bombardant avec les neutrons de la réaction $Be_9(dn)B_{10}$ une substance placée entre la cible et le compteur de scintillations, nous y formions une activité à courte période τ, dont le rayonnement soit décelable. Le fonctionnement du cycle expérimental est schématisé par la figure 24 aux notations de laquelle nous nous reporterons. T étant choisi de l'ordre de quelques fois τ, on observe sur les échelles la décroissance de l'activité. Soient

n_0, n_1, n_2 les nombres d'impulsions enregistrées à tour de rôle par les trois échelles au cours d'un cycle ; négligeant pour le moment les fluctuations statistiques, nous pouvons écrire :

$$\text{(VI)} \qquad \begin{cases} n_0 = a + b \\ n_1 = a + be^{-t_1/\tau} \\ n_2 = a + be^{-t_2/\tau} \end{cases}$$

en désignant par b le nombre des impulsions dues à l'activité de période τ que la première échelle a enregistrées ; les autres impulsions, en nombre a, représentent ce que nous appellerons le « fond ».

A chaque cycle, nous aurons des équations analogues ; en sommant sur un nombre quelconque de cycles, nous pourrons encore écrire, avec des notations évidentes :

$$\text{(VII)} \qquad \begin{cases} N_0 = A + B \\ N_1 = A + Be^{-t_1/\tau} \\ N_2 = A + Be^{-t_2/\tau}. \end{cases}$$

Pour qu'elles soient valables, point n'est besoin que l'activité ni le fond restent les mêmes d'un cycle à l'autre ; il n'est même pas nécessaire que le rendement du détecteur reste invariable au cours d'une mesure assez longue. Il faut simplement que les trois temps de comptage soient rigoureusement égaux et que les conditions de fonctionnement du générateur et du détecteur demeurent constantes au cours de chaque cycle élémentaire de mesure. Notons cependant que ces équations supposent essentiellement que nous observons la décroissance d'une seule activité à courte période. Si nous formions simultanément deux activités ayant des périodes voisines, il est évident que nous aurions le plus grand mal à les séparer, à moins que leurs propriétés ne soient très différentes. Ce fait est commun à toute mesure de période.

Nous nous sommes assuré que les trois signaux S_1, S_2, S_3, soigneusement calibrés, étaient bien de même largeur, en contrôlant l'identité des taux de comptage des trois échelles lorsque le cristal est exposé au rayonnement d'une source de Co_{60}. Nous avons également vérifié que le fonctionnement du générateur, dans les conditions habituelles de travail, n'entraîne aucun effet parasite risquant de perturber les mesures. En plaçant le compteur de scintillations sous la cible, sans interposer aucune substance, nous constatons encore l'identité des taux de comptage des trois échelles. De tels contrôles ont été effectués tous les jours, intercalés entre les véritables mesures.

Lorsque nous sommes en présence d'une activité à courte période, les trois équations (VII) nous permettent de déterminer, au moyen d'une mesure, A, B, et la période τ. Pour faciliter les calculs, nous prenons toujours t_2 égal à $2t_1$, c'est-à-dire que nous espaçons égale-

ment les boîtiers à la périphérie du disque. En résolvant le système d'équations VII, nous obtenons :

$$\text{(VIII)} \qquad \tau = t_1 \frac{\text{Log } 2}{\text{Log}(N_0 - N_1) - \text{Log}(N_1 - N_2)}$$

En recommençant la mesure pour une série de valeurs de t_1, nous parcourons la courbe de décroissance et nous devons chaque fois trouver la même valeur pour τ, dans la limite des erreurs expérimentales.

t_1 peut être entaché d'une erreur systématique due aux variations de la fréquence du réseau, dont dépend la vitesse de rotation du moteur. Nous avons chaque fois vérifié au chronomètre que l'erreur relative sur t_1 due à ce fait était inférieure à 0,5 o/o. L'erreur sur le repérage de la position des boîtiers le long du disque est du même ordre de grandeur.

Il nous faut maintenant discuter l'importance des erreurs statistiques, qui affectent N_0, N_1 et N_2.

En différenciant la formule VIII, nous obtenons :

$$\text{(IX)} \qquad -\frac{d\tau}{\tau} = \frac{1}{\text{Log}2} \frac{\tau}{t_1} \left[\frac{dN_0}{N_0 - N_1} - \frac{(N_0 - N_2) dN_1}{(N_0 - N_1)(N_1 - N_2)} + \frac{dN_2}{N_1 - N_2} \right].$$

Nous adopterons comme valeur de l'erreur relative, due aux fluctuations statistiques de comptage, l'expression :

$$\text{(X)} \qquad \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1}{\text{Log}2} \frac{\tau}{t_1} \left[\frac{\sqrt{N_0}}{N_0 - N_1} + \frac{(N_0 - N_2)\sqrt{N_1}}{(N_0 - N_1)(N_1 - N_2)} + \frac{\sqrt{N_2}}{N_1 - N_2} \right].$$

Nous pouvons évaluer *a priori* son importance, dans différentes hypothèses ; supposons d'abord le cas idéalement favorable où le fond A serait négligeable devant l'activité au cours de la décroissance observée. Exprimant alors N_0, N_1 et N_2 en fonction de t_1 au moyen des équations VII, nous obtenons avec un minimum d'approximations :

$$\text{(XI)} \qquad \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} f\left(\frac{t_1}{\tau}\right)$$

la fonction $f(x) = \frac{1}{\text{Log}2} \frac{1 + e^{x/2}}{x(1 - e^{-x/2})}$ étant représentée sur la figure 29.

Dans le cas où l'activité initiale est seulement du même ordre de grandeur que le fond (A = B), nous obtenons au contraire :

$$\text{(XII)} \qquad \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} g\left(\frac{t_1}{\tau}\right)$$

où $g(x) = \frac{\sqrt{2}}{\text{Log}2} \frac{e^x}{x} \frac{(\sqrt{2} + e^{-x})^2}{1 - e^{-x}}$ est représentée sur la même figure 29.

La connaissance de ces courbes nous permet de savoir *a priori* comment opérer pour obtenir la précision désirée. Dans le cas où le fond est négligeable, la précision reste à peu près constante pour un

même nombre d'impulsions N_0 lorsque t_1 varie de 2 à 5 τ. Plus le fond augmente, plus la précision diminue, tandis que les valeurs de t_1 utilisables occupent une région de plus en plus étroite. Dans le cas concrétisé par la courbe $g(x)$, la précision sera meilleure en choisissant t_1 voisin de 1,75 τ.

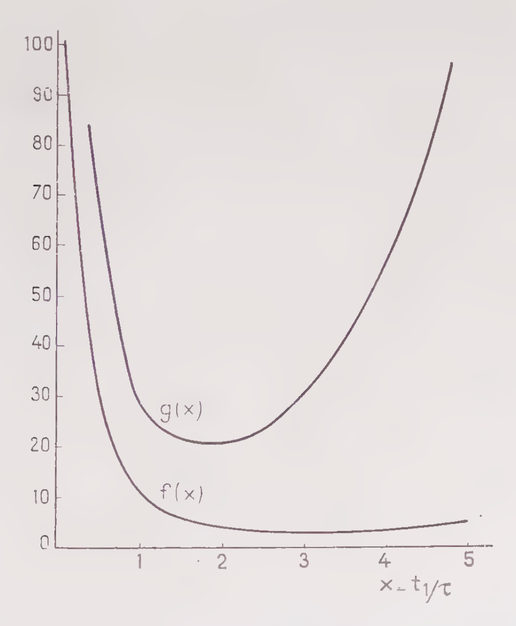


Fig. 29. — Courbes représentatives des fonctions $f(x)$ et $g(x)$.

2. **Mesure de la période de l'hélium 6.** — Cette mesure constitue un bon test de notre dispositif expérimental : les conditions de formation de l'He_6, et sa période, sont analogues à celles des isomères que nous recherchons.

Une plaquette de beryllium, identique à celle que vient frapper le faisceau de deutons, est placée sur la mince fenêtre du compteur de scintillations. Les rayons β de l'hélium 6 formé en neutrons rapides par la réaction $Be_9(n, \alpha)He_6$ pénètrent dans le cristal de diphénylacétylène où ils sont détectés. La vitesse de rotation du moteur est de 5 tours par minute (soit T = 6 sec.). Le tableau ci-dessous donne les résultats de différentes mesures, effectuées en faisant varier l'écart t_1 entre les signaux S_1, S_2 et S_3, dont la largeur commune demeure égale à 0,6 sec.

t_1	N_0	N_1	N_2	$\text{Log}\,\frac{N_0 - N_1}{N_1 - N_2}$	τ calculé	Δτ stat.
0,58 sec.	37 194	26 536	19 908	0,206	0,85 sec.	0,13 sec.
1,18 sec.	25 253	13 063	8 470	0,424	0,84 sec.	0,04 sec.
1,67 sec.	24 445	10 264	6 626	0,591	0,85 sec.	0,05 sec

Dans la sixième colonne figurent les valeurs de τ calculées par la formule VIII et dans la septième les erreurs statistiques, évaluées au moyen de l'expression X. On voit, conformément aux conclusions du précédent paragraphe, que la précision est mauvaise lorsque t_1 est inférieur à τ, et meilleure pour $t_1 = 2\tau$. La valeur que nous obtenons pour la période est : $\tau_{He_6} = 0{,}84 \pm 0{,}03$ sec., en bon accord avec les valeurs récemment obtenues par d'autres auteurs :

Sommers, Sherr : 0,85 ± 0,05 sec. (54).
Allen, Burcham, Wilkinson : 0,80 ± 0,06 sec. (55).
Cassels, Latham : 0,87 ± 0,06 sec. (56).
Holmes : 0,823 ± 0,013 sec. (57).
Knox : 0,82 ± 0,06 sec. (53).

3. Etude d'une activité isomérique à courte période formée dans le plomb par les neutrons rapides. — Rappelons que Campbell et Goodrich (58) ont signalé la formation d'une activité isomérique de période 0,9 seconde dans le plomb irradié avec les neutrons d'une pile. Nous indiquons ci-après les résultats que nous avons obtenus en bombardant le plomb avec les neutrons rapides de la réaction $Be_9(d, n)B_{10}$.

Pour ces expériences, nous avons placé entre la cible et la fenêtre du compteur de scintillations une plaque de plomb pur à 99 o/o de 10 × 10 cm. et de 12,5 mm. d'épaisseur, et nous avons utilisé un débit de deutons voisin de 5μA.

Le tableau ci-après, qui est disposé comme celui du paragraphe précédent, groupe les résultats obtenus en utilisant le moteur faisant 5 tours par minute (T = 6 sec.).

t_1	N_0	N_1	N_2	$\text{Log}\,\frac{N_0 - N_1}{N_1 - N_2}$	τ calculé	Δτ stat.
1 sec.	29 425	14 666	8 307	0,266	0,82 sec.	0,08 sec.
1,5 sec.	21 775	9 010	5 466	0,556	0,81 sec.	0,05 sec.
2 sec	39 902	12 090	7 011	0,738	0,81 sec.	0,03 sec.
2,17 sec.	25 750	9 214	6 350	0,761	0,85 sec.	0,04 sec.

Il résulte des chiffres indiqués que l'activité initiale B était au cours de ces mesures environ cinq fois supérieure au fond A. Cependant les rapports B/A ne demeurent pas identiques d'une mesure à l'autre ; aussi n'est-il pas possible d'utiliser directement les chiffres portés au tableau pour dresser la courbe de décroissance de l'activité. Nous utiliserons pour la tracer les valeurs de N_0, N_1, N_2 diminuées du fond.

La courbe de décroissance obtenue est représentée sur la figure 30 ; la période que nous en déduisons est de :

$$\tau_{Pb} = 0{,}82 \pm 0{,}02 \text{ sec.}$$

Remarquons que τ_{Pb} est, dans la limite des erreurs expérimentales, identique à la période de l'hélium 6. Nous nous sommes assuré que la période que nous mesurons est bien due à une activité formée dans le plomb et non à celle de l'hélium 6, qui se forme simultanément dans la cible de beryllium sous l'action des neutrons rapides. En effet, nous n'observons plus aucune activité lorsque nous recommençons la mesure sans rien mettre sur la fenêtre du photomultiplicateur ou en mettant à la place du plomb des épaisseurs analogues de fer, de cuivre ou de mercure.

Nous avons essayé d'évaluer par une méthode d'absorption l'énergie de la radiation émise; les mesures faites sont encore imprécises, mais permettent cependant d'affirmer que la radiation que nous observons est essentiellement constituée de rayons γ d'énergie supérieure à 500 KeV. Ce résultat grossier est en accord avec celui de Campbell et Goodrich (58) qui signalent la présence de deux rayons γ, l'un de 1 MeV, l'autre de 500 KeV, associés à l'activité de 0,9 sec. observée par eux dans le plomb.

Nous avons pu également constater que l'activité se forme sous l'action des neutrons rapides. Nous réduisons fortement son intensité en irradiant l'échantillon de plomb avec des neutrons ralentis dans le graphite. La possibilité qu'elle soit produite par une réaction $(n, 2n)$ est d'autre part exclue pour des raisons énergétiques, et la probabilité de réactions (n, p) ou (n, α) est extrêmement faible

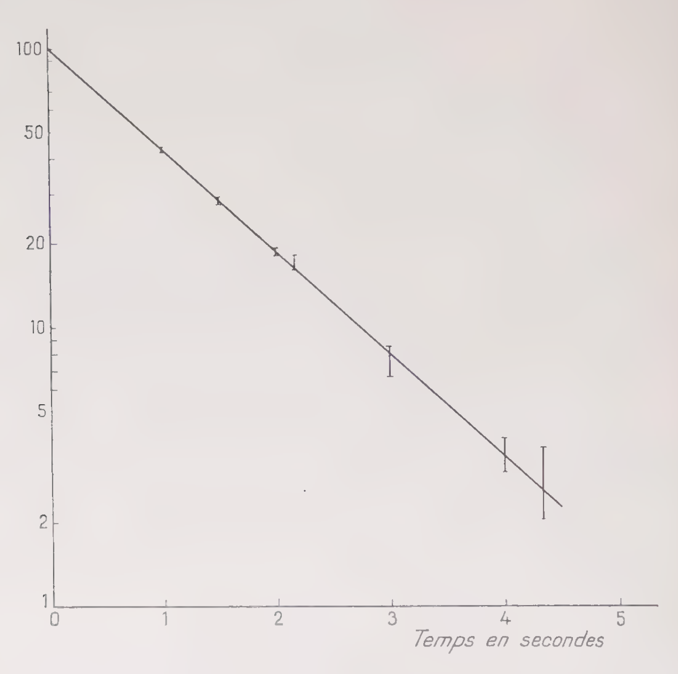


Fig. 30. — Décroissance de l'activité formée dans le plomb par les neutrons rapides.

avec les neutrons d'énergie modérée que nous utilisons. Des expériences auxiliaires nous ont permis de vérifier ce dernier point ; nous avons bombardé des feuilles de plomb pendant une quinzaine de minutes avec des flux de neutrons cinq fois supérieurs à ceux que nous utilisons normalement et nous avons constaté l'absence, dans les échantillons irradiés, des activités connues du Tl_{206}, du Tl_{207}, du Tl_{208} et du Hg_{205} qui auraient pu être formés par réactions (n, p) ou (n, α) sur les isotopes du plomb naturel. La seule hypothèse à retenir pour attribuer l'activité de période 0,82 sec. que nous observons est qu'elle doit être formée par le choc inélastique de neutrons rapides

et appartenir à un état isomère d'un isotope du plomb naturel. Nous pouvons déjà exclure le Pb_{204}, qui présente une double isomérie qu'on ne pourrait pas faire cadrer avec les observations actuelles (59). Pour attribuer l'isomérie de 0,82 sec. à l'un des trois autres isotopes stables Pb_{206}, Pb_{207} et Pb_{208}, qui existent en proportions comparables, il y a lieu de profiter du fait que les niveaux bas des isotopes du plomb sont peu nombreux et bien séparés.

Les premiers niveaux excités du Pb_{208}, noyau constitué de couches saturées de 82 protons et de 126 neutrons, sont très élevés. Celui qui est situé à 2,62 MeV du fondamental, et qu'on observe lors de la radioactivité β du Tl_{208} (ThC''), est très vraisemblablement le plus bas. Il est dans ces conditions impossible d'attribuer à un état excité du Pb_{208} l'isomérie de 0,82 sec., dont l'energie est seulement de l'ordre de 1 MeV.

Il semble d'autre part établi que le premier niveau du Pb_{206} est situé à 0,8 MeV du fondamental ; il se manifeste par l'émission de rayons γ associés à la radioactivité α du Po_{210} (60) ; on l'observe aussi lors de la radioactivité β du Bi_{206} (61). Le rapport des coefficients de conversion interne dans les couches K et L, $K/L = 3,7$, correspond à une transition E3, selon les notations de Goldhaber et Sunyar (41) ; on peut ainsi prévoir que la vie moyenne de l'état excité de 800 KeV doit être notablement inférieure à la seconde. Zajac, Broda et Feather (62) ont essayé d'atteindre cette vie moyenne en cherchant à mettre en évidence un retard à l'émission des rayons γ de 0,8 MeV associés à la radioactivité α du Po_{210} ; ils n'ont pu en déceler aucun dont la valeur soit comprise entre quelques millisecondes et 1 minute. Ajoutons que l'énergie des rayons γ associés à la période de 0,82 sec., telle qu'elle a été mesurée par Campbell et Goodrich, ne correspond ni à celle de l'état excité de 0,8 MeV, ni à celles des états supérieurs, tels qu'ils ressortent de l'étude de la réaction $Pb_{207}(d, t)Pb_{206}$ (63). Nous pouvons donc aussi exclure la possibilité que l'isomère de 0,82 sec. appartienne au Pb_{206}.

Neumann et Perlman (64) ont observé lors de la capture K du Bi_{207} l'émission de nombreux rayons γ attribuables à des transitions entre niveaux du Pb_{207}. L'un de ces rayonnements, d'énergie 1,06 MeV, présente un rapport K/L égal à 4,6, valeur qui correspond assez bien à une transition M4, selon les notations de Goldhaber et Sunyar (41). D'après les courbes semi-empiriques établies par ces derniers auteurs, la vie moyenne associée à une telle transition est de l'ordre de la seconde, résultat en excellent accord avec les observations de Campbell et Goodrich (58) complétées par nos propres mesures. L'attribution au Pb_{207} de l'isomérie de 0,82 sec. est donc extrêmement vraisemblable ; il s'agit maintenant de préciser le schéma de la transition isomérique, en tenant compte du fait que deux rayons γ, d'énergie 1 MeV et 0,5 MeV environ, lui sont asso-

ciés (58). Les trois premiers niveaux excités du Pb_{207} ont été déduits par Neumann et Perlman d'une étude de la structure fine du rayonnement α du Po_{211} (64). Nous les désignerons par N_1 (560), N_2 (880), N_3 (1 110), les chiffres entre parenthèses représentant leurs énergies d'excitation en KeV. Goldhaber et Sunyar (41) situent l'état isomère à une énergie d'excitation de 1,6 MeV environ au-dessus du fondamental et supposent que sa désexcitation s'opère par une cascade de deux transitions avec passage par le niveau N_1. Nous avions envisagé la possibilité d'un autre schéma, selon lequel l'isomère se placerait au niveau N_3 et se désexciterait par deux voies en compétition : soit par une transition directe au fondamental, soit par une cascade de deux transitions d'énergies voisines de 0,5 MeV avec passage par le niveau N_1. Ce schéma doit être écarté depuis que Grace et Prescott (65) ont mis en évidence des coïncidences entre les rayons γ de 1,06 et 0,56 MeV suivant la capture K du Bi_{207}.

L'attribution au Pb_{207} de l'isomérie de 0,82 sec., selon le schéma de Goldhaber et Sunyar, semble donc devoir être retenue. Il reste toutefois à expliquer pourquoi la présence des deux niveaux N_2 et N_3 ne permet pas une désexcitation plus rapide de l'état isomère.

Ajoutons enfin que nous avons mesuré la section efficace de formation de l'isomère de 0,82 sec. à :

$$\sigma = 1,5 . 10^{-26} \text{ cm}^2$$

par noyau de plomb naturel. Il est entendu que cette valeur, exacte à un facteur 2 près, est relative à l'ensemble des neutrons de la réaction $Be_9(d, n)B_{10}$, qui se subdivisent en quatre groupes de différentes énergies. Elle est de l'ordre de grandeur à attendre pour un processus de formation de l'isomère par choc inélastique de neutrons rapides.

* *

Nous arrêterons là l'exposé des recherches que nous avons entreprises sur l'isomérie à vie brève, recherches qui se prêtent à de multiples développements.

CONCLUSION

Les expériences que nous avons relatées aboutissent aux résultats suivants :

1° Les limites d'absorption dans le carbone des rayonnements β du Li_8 et du B_{12} sont respectivement de $6,8 \pm 0,4$ et $7,2 \pm 0,4$ g./cm².

2° Dans (4 ± 1) o/o des désintégrations du B_{12}, la transition β

conduit à un niveau excité du C_{12} émetteur de rayons γ, vraisemblablement identique au niveau connu dans ce noyau à 4,45 MeV de l'état fondamental. En ce cas, les transitions β menant à l'état excité et au fondamental sont toutes deux permises, en désaccord avec les règles de sélection de Fermi, mais en accord avec celles de Gamow et Teller.

3° Dans (2 ± 1) o/o des désintégrations du Li_8, la transition β conduit à un niveau excité du Be_8 émetteur de rayons γ. A supposer qu'il s'agisse là du niveau connu dans ce noyau à 4,9 MeV de l'état fondamental, la transition β correspondante est interdite.

4° La période de la désintégration β de l'He_6 est de 0,84 ± 0,03 seconde.

5° Les neutrons de la réaction $Be_9(d,n)B_{10}$ provoquent dans le plomb naturel, avec une section efficace de $1,5.10^{-26}$ cm^2 par noyau, la formation d'une activité isomérique de période 0,82 ± 0,02 seconde et d'énergie supérieure à 500 KeV. Il est vraisemblable que cette activité est formée dans le Pb_{207} par chocs inélastiques de neutrons rapides.

6° La méthode des irradiations intermittentes s'avère bien adaptée à l'étude d'activités à vie brève.

Travail effectué au Laboratoire de Synthèse Atomique sous la direction de M. le Professeur F. Joliot-Curie.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. D. J. Hughes, D. Hall, C. Eggler, E. Goldfarb. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 646.
2. W. B. Lewis, W. F. Burcham, W. Y. Chang. — *Nature*, 1937, **139**, 24.
3. R. A. Becker, E. R. Gaerttner. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 854.
4. J. V. Jelley, E. B. Paul. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1948, **44**, 133.
5. W. F. Hornyak, T. Lauritsen. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 160.
6. W. W. Buechner, D. M. Van Patter, E. N. Strait, A. Sperduto. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 262.
7. A. V. Tollestrup, W. A. Fowler, C. C. Lauritsen. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 428.
8. R. R. Carlson. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 749.
9. E. B. Paul. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 942.
10. E. N. Strait, D. M. Van Patter, W. W. Buechner, A. Sperduto. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 747.
11. T. W. Bonner, J. E. Evans, C. W. Malich, J. R. Risser. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 885.
12. A. S. Baxter, W. E. Burcham, E. B. Paul. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 937.

13. W. E. Bennett, T. W. Bonner, H. T. Richards, B. E. Watt. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 904.
14. E. L. Hudspeth, C. P. Swann. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1722 et 1949, **76**, 1150.
15. F. L. Hereford. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 574.
16. L. E. Glendenin. — *Nucleonics*, 1948, **2**, 12.
17. J. Thirion. — *Thèse de doctorat*, Strasbourg, 1951.
18. H. Maier-Leibnitz. — *Physik. Zeitsch.*, 1942, **18**, 333.
19. M. L. Wiedenbeck, K. Y. Chu. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1164.
20. A. C. G. Mitchell. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 296.
21. G. A. Renard. — *Thèse de doctorat*, Paris, 1949.
22. M. Deutsch, L. G. Elliott, A. Roberts. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 193.
23. D. A. Lind, J. R. Brown, J. W. M. Du Mond. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1838.
24. V. Myers, A. Wattenberg. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 992.
25. N. N. Gadjinski, I. A. Golotzwan, A. I. Danilenko. — *Journal de Phys. exp. et théor. U. R. S. S.*, 1940, **10**, 1.
26. J. Martelly. — *Thèse de doctorat*, Paris, 1944.
27. G. A. Renard. — *Comptes Rendus*, 1946, **223**, 945.
28. J. V. Dunworth. — *Nature*, 1947, **159**, 436.
29. J. Benes, A. Hedgran, N. Hole. — *Arkiv Mat. Astr. Fys.*, 1948, 35 A, n° 12.
30. K. Siegbahn. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 129.
31. M. L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 429.
32. G. R. Bishop, R. Wilson, H. Halban. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 416.
33. L. E. Beghian, G. R. Bishop, H. Halban. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 186.
34. E. L. Brady, M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 558.
35. G. Charpak, F. Suzor. — *Journal de Phys. et le Radium*, 1950, **11**, 633.
36. H. A. Bethe, W. Heitler. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1934, **146**, 83.
37. J. K. Knipp, G. E. Uhlenbeck. — *Physica*, 1936, **3**, 425.
38. C. S. Wang Chang, D. L. Falkoff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 365.
39. W. F. Hornyak, T. Lauritsen, P. Morrison, W. A. Fowler. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 291.
40. L. W. Alvarez. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 519.
41. M. Goldhaber, A. W. Sunyar. — *Phys. Rev.*; 1951, **83**, 906.
42. A. Berthelot. — *Thèse de doctorat*, Paris, 1943.
43. E. Segrè, A. C. Helmholz. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 271.
44. V. F. Weisskopf. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1073.
45. S. De Benedetti, F. K. Mc Gowan. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 728.
46. E. C. Campbell, W. M. Good. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 195.
47. P. B. Treacy. — *Nature*, 1948, **162**, 186.
48. J. E. Brolley, D. H. Cooper, W. S. Hall, M. S. Livingston, L. K. Schlacks. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 990.
49. R. Ballini. — *Thèse de doctorat*, en préparation.
50. E. Amaldi, L. R. Hafstad, M. A. Tuve. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 896.
51. C. F. Powell. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1943, **181**, 344.
52. V. Perez-Mendez, H. Brown. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 404.
53. W. J. Knox. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1192.
54. H. S. Sommers, R. Sherr. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 21.

55. K. W. ALLEN, W. E. BURCHAM, D. H. WILKINSON. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1947, **192**, 114.
56. J. M. CASSELS, R. LATHAM. — *Nature*, 1947, **159**, 367.
57. J. E. R. HOLMES. — *Proc. Phys. Soc.* A, 1949, **82**, 293.
58. E. C. CAMPBELL, M. GOODRICH. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 640.
59. A. W. SUNYAR, D. ALBURGER, G. FRIEDLANDER, M. GOLDHABER, G. SCHARFF-GOLDHABER. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 181.
60. F. JOLIOT. — *Comptes rendus*, 1931, **193**, 1415.
61. D. ALBURGER, G. FRIEDLANDER. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 523.
62. B. ZAJAC, E. BRODA, N. FEATHER. — *Proc. Phys. Soc.* A, 1948, **60**, 501.
63. J. A. HARVEY. — M. I. T. *Progress Report*, avril 1950.
64. H. M. NEUMANN, I. PERLMAN. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 958.
65. M. A. GRACE, J. R. PRESCOTT. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1059.

AIMANTATION SPONTANÉE DES FERRITES [1]

Par R. PAUTHENET

SOMMAIRE. — La première partie de ce mémoire est consacrée à la description d'une installation de mesure des aimantations, avec une précision de l'ordre du millième, dans des champs pouvant atteindre 20 000 œrsteds et à des températures pouvant varier depuis 20° K jusqu'à 1 000° K.

Dans la seconde partie, on expose les résultats de mesures concernant quelques ferrites purs ou mixtes. La variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites de Ni, Co, Fe et Mn a été étudiée jusqu'au point de Curie et on a montré que les courbes peuvent s'interpréter d'une manière satisfaisante par la théorie du ferrimagnétisme, en utilisant les coefficients de champ moléculaire déterminés par P. Maroni dans la région paramagnétique. On a étudié les variations du moment à saturation absolue des ferrites de Cu et de Mg et montré que les résultats s'accordent avec la théorie de L. Néel, relative à l'équilibre statistique des ions bivalents sur les sites tétraédriques et octaédriques. Enfin on a examiné les ferrites mixtes de nickel et de zinc et montré, que, pour les faibles teneurs en zinc, le moment à saturation absolue variait conformément aux prévisions de la théorie du ferrimagnétisme. On a également déterminé la variation thermique de l'aimantation spontanée de ces ferrites mixtes et précisé l'influence des traitements thermiques.

INTRODUCTION

1. Historique. — En 1907, P. Weiss (1) a mesuré l'intensité d'aimantation d'un échantillon de magnétite naturelle (ferrite de fer : Fe_2O_3FeO) dans un champ magnétique de 8 300 œ et à des températures comprises entre 77° K et celle de disparition du ferromagnétisme (point de Curie ferromagnétique). En 1909, Hilpert (2) a montré que, par substitution dans la magnétite de l'ion bivalent Fe par un autre ion bivalent M, on obtient les *ferrites*, de formule générale Fe_2O_3MO, dont quelques-uns doués de propriétés ferromagnétiques. En 1926, Fores-

[1] Thèse soutenue le 17 mars 1951.

tier et Chaudron (3) ont abordé l'étude thermomagnétique au-dessus de la température ordinaire de certains de ces corps. En 1929, P. Weiss et R. Forrer (4) ont repris l'étude de la magnétite avec une précision relative du millième, depuis les basses températures jusqu'à la température ordinaire. Récemment, Ch. Guillaud a étudié, dans ce même domaine de températures, les ferrites simples de Mn et de Co (5), les ferrites mixtes de Ni-Zn (6), de Co-Zn (7), de Mn-Zn (7), de Mg-Zn (8), ainsi que les systèmes mixtes formés par substitution d'une fraction d'ion bivalent par une fraction égale d'un autre ion bivalent tels (Fe_2O_3, xNiO, (1-x)MnO), (Fe_2O_3, xCoO, (1-x)NiO), (Fe_2O_3, xMnO, yCoO, zNiO) (8) et ceux formés par substitution d'une fraction d'ion ferrique par une fraction égale d'un autre ion trivalent, tels (xFe, (2-x)Al)O_3, FeO (8). Simultanément, E. W. Gorter (9) (10) a déterminé l'aimantation à saturation de plusieurs ferrites mixtes de Zn avec l'un des constituants suivants : Mn, Fe, $Fe_{0,5}$-$Li_{0,5}$, Ni, Mg, Co.

Afin d'éprouver la validité de la théorie de ferromagnétisme des ferrites, ou *ferrimagnétisme*, proposée récemment par L. Néel (11), nous avons déterminé la variation de l'aimantation spontanée d'un grand nombre de ferrites depuis la température de l'hydrogène liquide ou celle de l'azote liquide, bouillant respectivement sous la pression atmosphérique normale à 20,4° K et 77° K, jusqu'au point de Curie ferromagnétique.

Nous exposons, dans une première partie, le principe des méthodes expérimentales, la description sommaire des appareils et leurs conditions d'utilisation, dans une seconde partie les résultats des mesures sur les ferrites et leur confrontation avec la théorie.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

2. Principe des mesures. Le problème technique. — Nous mesurons les aimantations en appliquant la méthode classique d'extraction proposée par P. Weiss (12) et développée avec de nombreux détails et variantes dans les travaux de Peschard (13), Weiss et Forrer (14) (4), Sadron (15), Fallot (16) et Taglang (17). Elle consiste à extraire brusquement un échantillon de substance magnétique, porté à une température définie dans un champ magnétique déterminé, d'un ensemble de bobines induites reliées à un galvanomètre balistique.

L'aimantation spontanée spécifique σ (relative à 1 g de matière).

à une température donnée, s'obtient en extrapolant jusqu'au point d'abscisse nulle la courbe représentant la variation de l'aimantation spécifique σ en fonction de l'inverse du champ H_i qui règne à l'intérieur de l'échantillon ; cette courbe est en général une droite d'équation $\sigma = \sigma_s\left(1 - \frac{a}{H_i}\right)$, dans laquelle le coefficient a représente la dureté magnétique de la substance.

L'aimantation à saturation absolue σ_0 (aimantation spontanée à 0° K) se détermine en extrapolant jusqu'au zéro absolu la courbe de variation de l'aimantation spontanée représentée en fonction de T, $T^{\frac{3}{2}}$, ou T^2 suivant les échantillons.

Le point de Curie ferromagnétique θf a été défini comme étant la température à partir de laquelle le champ coercitif est nul. La justification en sera donnée dans un paragraphe ultérieur (§ 14 *b*).

La résolution du problème technique doit satisfaire aux conditions suivantes :

a) Placer un échantillon de substance dans un champ magnétique d'intensité variable jusqu'à 20 000 œ et tel que sa non-uniformité dans le volume occupé par l'échantillon n'ait pas d'influence appréciable sur la valeur de l'aimantation.

b) Porter cet échantillon à une température variant entre 20,4° K et 1 000° K, uniforme dans son volume.

c) Permettre des mesures rapides avec la précision maximum et le minimum de facteurs de correction.

Dans ce but, nous avons construit un gros électro-aimant perforé suivant l'axe des noyaux polaires, d'un trou cylindrique, permettant d'introduire dans l'entrefer un four électrique à tube de platine ou un vase Dewar, à l'intérieur desquels est placé l'échantillon à étudier.

CHAPITRE PREMIER

L'ÉLECTRO-AIMANT (1)

3. **Description.** — Sa conception s'inspire des différents types construits précédemment par P. Weiss et ses élèves.

Le circuit magnétique est du type cuirassé (fig. 1) ; le diamètre des noyaux est de 320 mm. à leur sortie de la culasse, il diminue graduellement ; le contour des noyaux se termine en forme de parabo-

(1) Il a été réalisé suivant les indications de MM. Néel et Fallot. La culasse a été coulée aux aciéries d'Ugine ; l'usinage et le montage ont été effectués à l'atelier central de l'E. N. S. E. H. G.

loïde tronqué normalement à l'axe suivant un cercle de 50 mm. de diamètre. Les nez polaires sont interchangeables, ils sont en fer doux dans le cas de nos mesures. Les noyaux polaires sont perforés suivant l'axe d'un trou cylindrique dont le diamètre s'abaisse à 15 mm. dans le nez polaire. L'entrefer réglable a été fixé à 26 mm. L'enroulement inducteur comprend 2 000 spires de tube de cuivre, de 7 mm. de diamètre extérieur et 4,4 mm. de diamètre intérieur, réparties en quatre bobines ; chacune d'elles est formée de cinq sections, de longueur inférieure à 160 m., connectées en série pour le passage du courant électrique et en parallèle pour la circulation de l'eau de refroidissement.

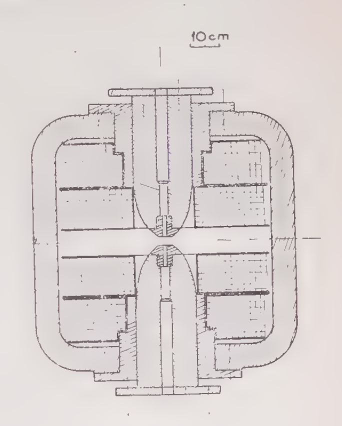


Fig. 1 : Coupe de l'électro-aimant

4. **Topographie du champ de l'entrefer.** — Il importe de connaître la topographie du champ magnétique au voisinage du centre de symétrie de l'entrefer, afin de donner aux échantillons des dimensions telles que la non-uniformité du champ ne produise qu'une erreur négligeable.

Opérant avec une petite bobine plate, circulaire, repérée par la position de son centre et reliée à un galvanomètre balistique, nous avons déterminé, pour différentes intensités inductrices, la valeur moyenne H_m du champ dans la surface de la bobine. En désignant par H_{m_0} la valeur moyenne du champ dans la bobine lorsque son centre est au centre de symétrie de l'entrefer, nous avons représenté la variation des écarts relatifs $\frac{H_m - H_{m_0}}{H_{m_0}}$ o/oo pour différents points de l'axe longitudinal (fig. 2 *a*) et d'un axe transversal passant par le centre de symétrie (fig. 2 *b*) [1].

Si l'on considère un échantillon de 9 mm. de longueur et de 2 mm.

[1] Connaissant la variation du champ moyen dans la bobine en fonction de la distance de son centre au centre de symétrie de l'entrefer, on peut déterminer la variation du champ exact H en chaque point de l'axe ; le calcul, effectué pour les points de l'axe transversal, montre que, si H_0 est le champ exact au centre, la variation relative de : $\frac{H - H_0}{H_0}$ o/oo est du même ordre de grandeur que : $\frac{H_m - H_{m_0}}{H_{m_0}}$ o/oo.

de diamètre, les 2/3 de son volume sont placés dans une zone de champ extérieur uniforme à 2 0/00, l'écart relatif maximum étant de 15 0/00 aux extrémités du grand axe. Pour une loi d'approche linéaire $\sigma = \sigma_s\left(1 - \frac{a}{H_i}\right)$ avec un coefficient de dureté magnétique a égal à 50, le calcul montre que dans le cas le plus défavorable où le champ varierait de 15 0/00 à l'intérieur du volume entier de l'échantillon, la variation relative sur l'aimantation serait inférieure à 0,08 0/00 pour des valeurs du champ supérieures à 10 000 œ.

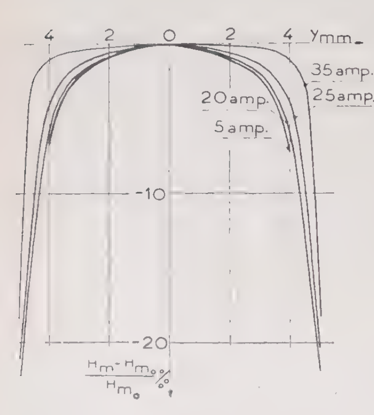


Fig 2a : Courbes $\frac{H_m - H_{m_0}}{H_{m_0}}$ % suivant l'axe longitudinal pour I = 35-25-20-5 amp.

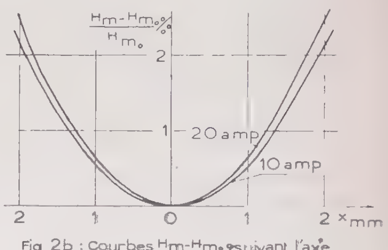


Fig 2b : Courbes $\frac{H_m - H_{m_0}}{H_{m_0}}$ % suivant l'axe transversal pour I = 20-10 amp.

Cette variation est *a fortiori* plus petite dans le cas de nos échantillons ; elle est donc négligeable.

5. Etalonnage du champ magnétique de l'électro-aimant. — L'entrefer est un cylindre droit de 50 mm. de diamètre et 26 mm. de hauteur. Le courant inducteur, fourni par une batterie d'accumulateurs de 80 V, est réglé par un rhéostat à plots et mesuré par un ampèremètre de précision.

Cet étalonnage a été réalisé en faisant tourner de 180° dans le champ une petite bobine reliée à un galvanomètre balistique et de dimensions comparables à celles de nos échantillons. Nous avons mesuré ainsi la valeur moyenne du champ auquel est soumis l'échantillon. La surface de cette bobine a été déterminée à partir d'une surface étalon connue à 1/3 000 près, en comparant au galvanomètre balistique les flux coupés par chacune d'elles dans un même champ uniforme créé par un électro-aimant à entrefer cylindrique de grand diamètre par rapport à celui des bobines. La surface étalon était constituée par une spire de fil de cuivre, enroulée sur un corps en laiton cylindrique et soigneusement usiné, dont le diamètre a été mesuré au comparateur. Nous donnons ci-dessous le tableau d'éta-

lonnage relatif à la branche descendante du cycle d'aimantation de l'électro-aimant.

TABLEAU I (fig. 3)

I amp.	H œ	I amp.	H œ	I amp.	H œ
1	950	13	10 780	24	17 150
2	1 790	14	11 500	25	17 450
3	2 630	15	12 280	26	17 730
4	3 450	16	13 020	27	18 000
5	4 270	17	13 730	28	18 280
6	5 090	18	14 400	29	18 490
7	5 910	19	15 010	30	18 710
8	6 720	20	15 570	31	18 920
9	7 530	21	16 020	32	19 130
10	8 340	22	16 420	33	19 340
11	9 150	23	16 810	34	19 540
12	9 970				

6. Bobines induites (fig. 4). — Sur un corps en cibanite A, sont placées deux bobines B_1 et B_2 de fil de cuivre, fixées et isolées à l'araldite : la bobine intérieure B_1 comprend environ 3400 spires de fil de 15/100 mm., la bobine

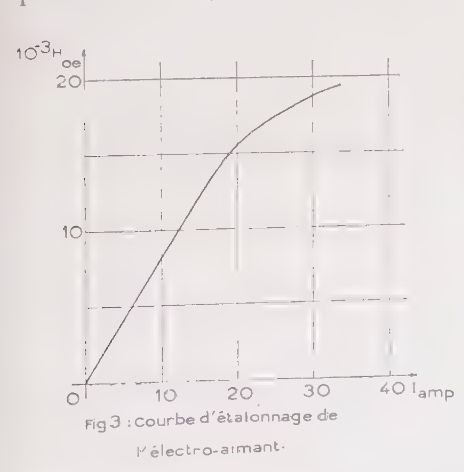


Fig 3 : Courbe d'étalonnage de l'électro-aimant.

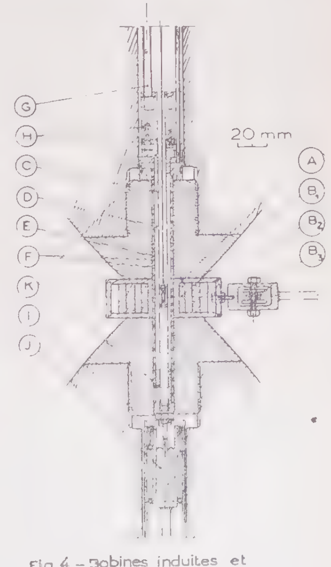


Fig 4 – Bobines induites et Four électrique.

extérieure B_2 enroulée en sens inverse de la précédente et de surface totale approximativement égale, comprend environ 1 100 spires de fil de 30/100 mm.

L'effet de l'extraction hors de ces bobines, mises en série, d'un dipôle magnétique placé en leur centre commun prédomine dans la bobine B_1 ; la bobine B_2 est destinée à compenser les courants induits dans B_1 par les variations accidentelles du champ dans l'entrefer. Une troisième bobine B_3, en série avec les deux précédentes, orientable dans le champ de fuite de l'électro-aimant, permet une compensation parfaite pour chaque intensité du champ : par un étalonnage préalable, nous avons déterminé l'inclinaison de la bobine pour laquelle l'effet d'une variation du courant inducteur de 1 o/o autour d'une valeur définie est annihilé.

7. **Etalonnage en valeur absolue du circuit induit.** — Nous l'avons réalisé en mesurant la déviation du galvanomètre balistique — pour une valeur donnée de la résistance ohmique placée à ses bornes — correspondant à une variation connue de moment magnétique. Ce moment M est celui d'une bobine d'aire connue avec précision (§ 5), parcourue par un courant mesuré au moyen d'un ampèremètre étalonné. La bobine, refroidie par un bain de pétrole, est placée au centre de l'entrefer à la même place que l'échantillon. Lorsqu'on modifie la résistance ohmique du circuit induit, pour changer la sensibilité du galvanomètre, le nouvel étalonnage en valeur absolue est obtenu par l'intermédiaire d'une mutuelle inductance dont le secondaire est inséré à demeure dans le circuit induit ; il suffit de comparer, dans chaque sensibilité, les déviations du galvanomètre balistique, correspondant à une variation de flux produite en annulant un courant de 1 amp. dans le primaire de la mutuelle inductance.

8. **Correction d'images magnétiques.** — Si, après avoir effectué l'étalonnage précédent dans un champ nul, on répète la mesure dans des champs progressivement croissants, on constate que, pour une même variation de moment magnétique M ; le galvanomètre balistique enregistre des déviations progressivement décroissantes : il s'agit d'une variation de l'intensité des images magnétiques de la substance dans les pièces polaires, variation liée à la diminution de la perméabilité qui accompagne l'aimantation de ces pièces.

Comme nos échantillons pouvaient tous être taillés à la même longueur, mais à des largeurs différentes — comprises entre 1,2 et 2 mm. — imposées par la largeur du bâtonnet origine, nous avons étudié la variation du facteur ε o/o de correction d'images magnétiques (tableau 2 et fig. 5), au moyen de trois bobines de 9 mm. de longueur et de diamètre moyen respectif : 1,6 mm. ; 2,2 mm. ; 4,8 mm.

Nous remarquons qu'il suffit que ε soit connu au maximum à 2 o/o près pour que l'erreur sur le moment soit de 1 o/oo.

TABLEAU 2

Facteur de correction d'images magnétiques ε o/o			
I amp. \ Φ mm.	1,6 mm.	2,2 mm.	4,8 mm.
4	0,038	0,049	0,052
6	0,081	0,068	0,096
8	0,186	0,13	0,214
10	0,334	0,24	0,407
12	0,553	0,46	0,791
14	0,867	0,87	1,29
16	1,38	1,38	1,91
18	2,18	2,18	2,82
20	2,98	3,10	3,60
22	3,69	3,78	4,20
24	4,17	4,36	4,70
26	4,54	4,68	5,04
28	4,77	4,99	5,31
30	4,99	5,25	5,50
32	5,17	5,46	5,65
34	5,31	5,61	5,75

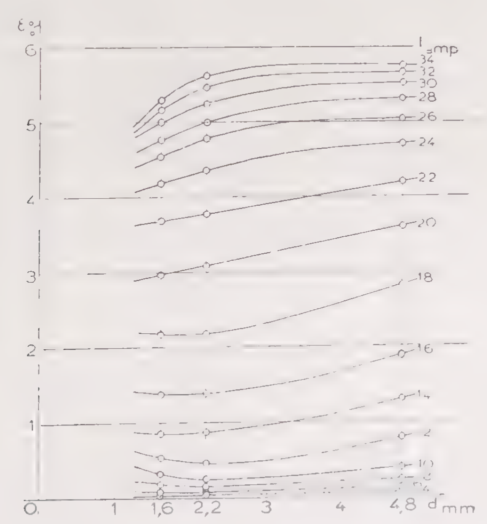


Fig 5 - Courbes donnant la variation de la correction d'images magnétiques pour différentes intensités et différents diamètres.

CHAPITRE II

LES TEMPÉRATURES ET LE SYSTÈME D'EXTRACTION

9. **Les hautes températures.** — L'échantillon est chauffé à l'intérieur d'un four (fig. 4) à tube de platine, s'introduisant dans la cavité cylindrique des noyaux polaires. Le tube de platine C a 6,9 mm. de diamètre intérieur et 7,6 mm. de diamètre extérieur ; il est entouré d'un calorifugeage d'air D de 1,7 mm. d'épaisseur, puis d'une chambre périphérique E de 1 mm., dans laquelle circule, suivant un chemin défini par une double hélice F, un débit uniforme d'eau de refroidissement. Cette eau entre et ressort par la partie supérieure du four, ce qui empêche la formation de bulles d'air. L'amenée de courant supérieure G est constituée par quatre tubes de cuivre parcourus par un courant d'eau, soudés à une mâchoire H en cuivre. Dans cette mâchoire refroidie, le contact électrique est assuré par serrage, entre les mors, de bandes du tube de platine rabattues en étoile, obtenues en fendant ce tube en huit parties égales, suivant une génératrice, sur une longueur de 9 mm. ; une tige de cuivre I, brasée à l'intérieur du tube de platine et plongée dans un godet à mercure J refroidi, constitue l'amenée de courant inférieure. Les parties sous tension sont isolées par des pièces en stéatite K.

La faible inertie thermique de ce four rend sa température très sensible aux fluctuations accidentelles de tension du réseau. Pour éviter cet inconvénient, nous avions projeté d'alimenter le four par un alternateur entraîné par un moteur synchrone, sujet uniquement aux fluctuations de fréquence. A défaut de moteur synchrone suffisamment puissant, nous avons utilisé un moteur asynchrone sur lequel les variations de tension produisent des variations relatives plus faibles de vitesse. Un transformateur permet d'élever l'intensité à la valeur de 150 amp., nécessaires pour atteindre 800° C. Le réglage de la puissance se fait par le réglage de l'excitation de l'alternateur.

Les températures sont mesurées au moyen d'un couple B. T. E. C. T. E. d'Imphy, non magnétique, relié à un potentiomètre permettant d'apprécier 3/10 de degré ; l'étalonnage du couple a été fait au moyen des points fixes suivants : températures de solidification de l'aluminium, du zinc, du plomb ; températures d'ébullition du soufre, de la naphtaline, de l'eau distillée, auxquelles nous avons apporté les corrections de pression atmosphérique.

10. Les basses températures. — On introduit à la place du four un vase Dewar contenant de l'hydrogène liquide (18) ou de l'azote

liquide, bouillant respectivement, sous la pression de 760 mm. de mercure, à 20, 4° K et 77, 3° K ; l'échantillon est directement plongé dans le liquide. L'expérience a montré que l'azote liquide contenait toujours une certaine quantité d'oxygène liquide, dont la proportion par rapport à la quantité d'azote croissait régulièrement au fur et à mesure de l'évaporation du liquide. Il importe, dans ce cas, d'apporter de nouvelles corrections aux mesures, en raison des propriétés paramagnétiques du mélange oxygène-azote, variables avec la concentration en oxygène (19) : en effet, l'extraction de l'échantillon et de son support hors des bobines induites a pour résultat de substituer à son moment réel M, le moment m du même volume du mélange oxygène-azote ; le moment effectivement mesuré au galvanomètre balistique est de ce fait : $M' = M - m$.

Nous avons remarqué qu'à champ constant, lorsque la teneur en oxygène est faible, la variation de m est sensiblement linéaire en fonction du temps. Connaissant les valeurs de m pour un champ donné et à un certain instant avant et après la mesure d'aimantation de la substance pour le même champ, on peut en déduire par interpolation la correction à apporter à cette dernière mesure. Pour connaître m, il suffit d'extraire le porte-échantillon plongé dans le liquide, contenant une substance de magnétisme négligeable.

11. Le système d'extraction. — Le porte-échantillon et la partie inférieure de la tige d'extraction sont en laiton non magnétique, la partie supérieure est en nichrome pour diminuer les pertes par conduction thermique. En raison du rôle d'écrans joué par les noyaux polaires, il suffit de déplacer l'échantillon d'environ 7 cm. pour supprimer toute action sur les bobines induites. La dilatation thermique de la tige produit un décentrage de l'échantillon, mis en évidence par le sens de déviation du spot ; l'expérience montre que, dans le cas d'un ellipsoïde de fer d'axes 1,8 et 9 mm l'erreur due à un décentrage de 8/10 mm. autour du centre est inférieure au millième.

CHAPITRE III

LES ÉCHANTILLONS. MESURES SUR LE FER

12. Forme et coefficient de champ démagnétisant des échantillons. — On sait que l'aimantation d'un corps placé dans un champ magnétique uniforme n'est uniforme que dans le cas où le volume de la substance est limité par une surface du second degré (ellipsoïde ou sphère) (20). Quand cela a été possible, nous avons taillé nos échantil-

lons en forme d'ellipsoïde de révolution et déduit des tables d'Osborn (21) le coefficient de champ démagnétisant N ; dans le cas contraire, en particulier pour des bâtonnets fragiles de poudre comprimée et frittée, nous donnions à nos échantillons la forme plus simple d'un parallélépipède rectangle à base carrée ; une valeur approchée du coefficient de champ démagnétisant moyen N_m a été alors déterminée, sur des échantillons de fer de même forme, en utilisant la méthode de Peschard (13), qui consiste à admettre que lorsque l'échantillon de fer est éloigné de la saturation, le champ appliqué est égal au champ démagnétisant. L'ordre de grandeur de ce coefficient pour nos échantillons a été de 0,6.

13. Vérification des étalonnages par des mesures sur des échantillons de fer. — Nous avons déterminé les valeurs des moments à saturation absolue de deux échantillons de fer très pur : l'un provenant du National Physical Laboratory (22), l'autre étant un échantillon de fer de Yensen (23) ; chacun contenait un pourcentage d'impuretés inférieur à 0,01 0/0. Avec les valeurs adoptées pour le facteur de correction d'images (§ 8), nous avons obtenu des lois en $1/H_i$ linéaires à 1 0/00 près. De l'étalonnage en valeur absolue (§ 7), nous déduisons les valeurs respectives des moments atomiques à saturation absolue exprimés en magnétons de Bohr :

Fer N. P. L.	2,220
Fer Yensen	2,217

en bon accord avec la valeur de 2,217 magn. de Bohr, déterminée par P. Weiss et R. Forrer (4), sur un échantillon de fer pur de W. C. Heraeus.

DEUXIÈME PARTIE

LES FERRITES (1)

Comme nous le verrons, il importe, dans l'étude de l'aimantation d'un ferrite, de préciser les *traitements thermiques antérieurs auxquels celui-ci a été soumis*. En règle générale, nous avons d'abord étudié l'échantillon à l'état refroidi lentement, puis envisagé, le cas échéant, les variations produites sur les grandeurs ferromagné-

(1) Nos différents échantillons, sauf ceux de magnétite, ont été prélevés sur des bâtonnets frittés de poudre comprimée, préparés par MM. L. Weil et L. Bochirol. Leur pureté a été vérifiée aux rayons X par M. F. Bertaut.

tiques caractéristiques par certains traitements thermiques, principalement par la trempe.

Dans le cadre de notre étude, nous avons classé nos échantillons en trois catégories :

1° les ferrites simples de Ni, Co, Fe, Mn,

2° les ferrites simples de Cu et de Mg,

3° les ferrites mixtes de Ni-Zn.

CHAPITRE PREMIER

VARIATION THERMIQUE DE L'AIMANTATION SPONTANÉE DES FERRITES DE Ni, Co, Fe, Mn (24)

A. — **Les résultats expérimentaux** (tableau 3)

14. Exemple détaillé de mesures : le ferrite de nickel, Fe_2O_3NiO, refroidi depuis 1 200° C en 15 heures. — a) *Détermination de l'aiman-*

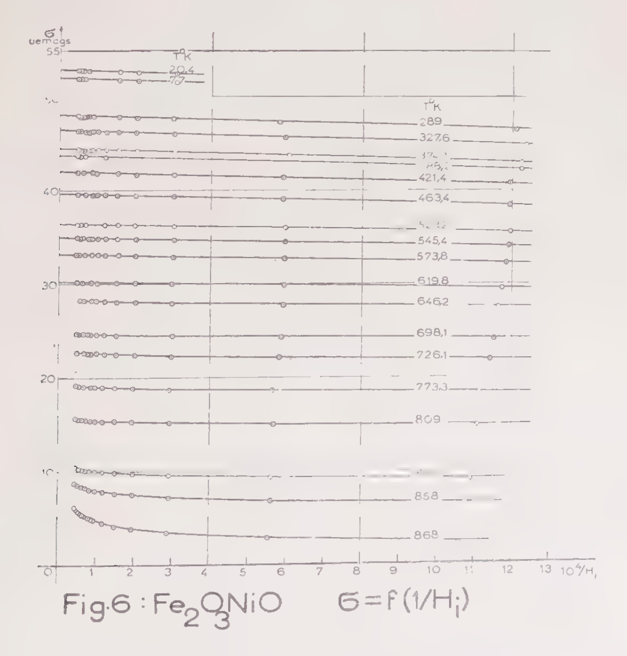


Fig. 6 : Fe_2O_3NiO $\sigma = f(1/H_i)$

tation spontanée spécifique σ_s. — Nous avons représenté (fig. 6), pour différentes températures comprises entre [illegible] K et 868° K, la variation

isotherme de l'aimantation spécifique σ en fonction de l'inverse du champ intérieur. L'extrapolation de chaque courbe jusqu'à l'axe des ordonnées donne la valeur de l'aimantation spontanée spécifique à la température correspondante.

Nous distinguerons deux familles de courbes :

1° entre 20,4° K et 620° K, la loi d'approche linéaire $\sigma = \sigma_s \times \left(1 - \frac{a}{H_i}\right)$ est valable dans le domaine de champs étudiés de 1 000 à 20 000 œ, avec un coefficient de dureté magnétique a décroissant régulièrement de 30 à 15 lorsque la température croît de 20,4° K à 545,4° K (fig. 11).

2° Au-dessus de 620° K, σ varie linéairement avec $1/H_i$ dans les champs les plus faibles puis plus rapidement dans les champs forts, d'autant plus que la température est plus élevée, pour suivre finalement une allure hyperbolique dans la zone paramagnétique au-dessus du point de Curie. Ceci montre bien la progressivité du passage de la zone ferromagnétique à la zone paramagnétique. Il en résulte que dans cette région la détermination de l'aimantation spontanée se fait avec une erreur importante, qui toutefois ne dépasse pas 2 o/o vers 800° K. Au delà, dès qu'on s'approche à moins de 50° du point de Curie, la détermination de σ_s devient impossible.

b) *Détermination du point de Curie ferromagnétique* θ_f. — Il en résulte que la détermination du point de Curie ferromagnétique, en utilisant sa propriété fondamentale d'être la température de disparition de l'aimantation spontanée, est très imprécise. P. Curie (25) a restreint l'indétermination en prenant comme « température de transformation magnétique du fer » la température moyenne des points d'inflexion des courbes $\sigma = f(T)$ à champ constant, que nous avons représentées (fig. 7) pour le ferrite de nickel. Pour tous les ferrites que nous avons étudiés, nous avons convenu de définir ce point comme étant la température la plus basse à partir de laquelle le corps ne manifeste que des propriétés paramagnétiques, en particulier une aimantation nulle dans un champ nul, quelle que soit l'histoire magnétique antérieure de l'échantillon. A l'appui de cette définition, signalons les résultats de R. Forrer (26), montrant que pour la magnétite le champ coercitif s'annule au point de Curie ferromagnétique. En procédant par tâtonnements, on trace les courbes $\sigma(H)$ (fig. 7), qui permettent de définir le point à 870° K avec une erreur de ± 2°.

c) *Détermination de l'aimantation à saturation absolue spécifique* σ_0. — La représentation graphique (fig. 10) de la variation thermique de l'aimantation spontanée spécifique en fonction du carré de la température absolue, entre 20,4° K et 463,4° K, montre que les points expérimentaux sont, au millième près, situés sur une droite dont l'extrapolation jusqu'au zéro absolu donne la valeur de l'aimantation à saturation absolue spécifique σ_0. Si, aux très basses tempé-

ratures, voisines de celle de l'hydrogène liquide, la loi théorique en $T^{\frac{3}{2}}$ de F. Bloch (27), vérifiée sur le fer et le nickel par M. Fallot (16), est valable pour les ferrites, l'erreur résultante commise sur l'extrapolation précédente serait de l'ordre du millième. Nous pouvons donc admettre que la loi en T^2 est valable à 2 millièmes près jus-

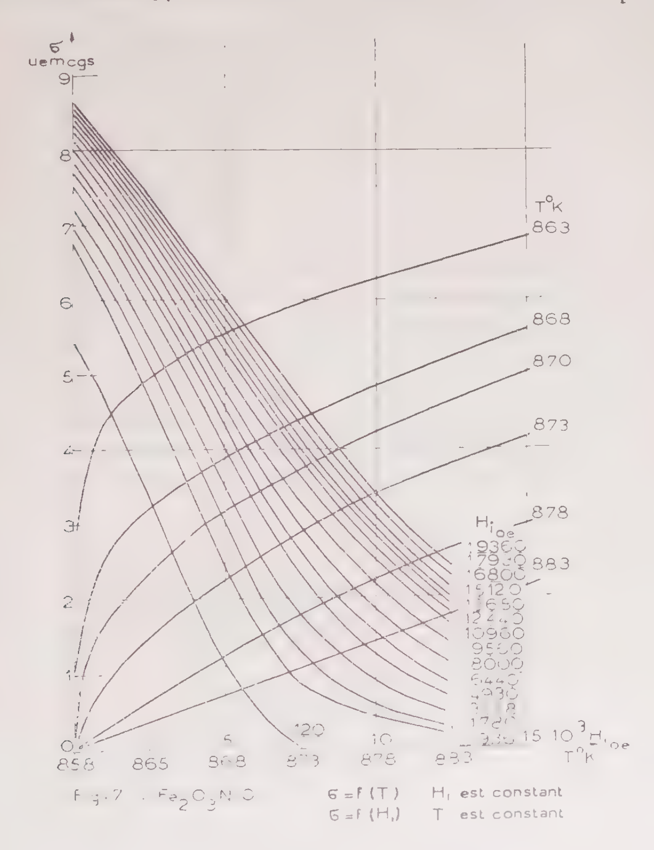


Fig. 7. — Fe_2O_3NiO

qu'au zéro absolu, et nous obtenons ainsi $\sigma_0 = 53{,}0 \pm 0{,}1$ u.e.m.c.g.s. En rapportant ce moment à la molécule, on obtient un moment effectif $\mu_{0_{\text{eff}}}$ de : 2,224 magnétons de Bohr.

Ce moment reste le même, aux erreurs d'expériences près, que l'échantillon ait été refroidi lentement ou trempé à l'eau depuis 1 200° C.

15. **Etude du ferrite de cobalt.** Fe_2O_3CoO, **refroidi depuis 1 200° C en 15 heures.** — La même étude faite sur le ferrite de cobalt donne les résultats suivants :

La loi d'approche linéaire est valable au-dessus de valeurs du champ d'autant plus grandes que la température est plus basse, soit 14 000 œ à la température ordinaire et plus de 20 000 œ à 77° K (fig. 8).

La dureté magnétique a décroît brusquement (fig. 11) d'une valeur de 314 à 284° K a une valeur de l'ordre de 28 à 447,2° K. L'anomalie magnétique, observée par Ch. Guillaud (5), apparaît sur nos courbes (fig. 8) entre les températures de 77° K et 20,4° K. La courbe $\sigma = f(T^2)$ est linéaire entre 284° K et 480,2° K (fig. 10) ; si cette linéarité se pour-

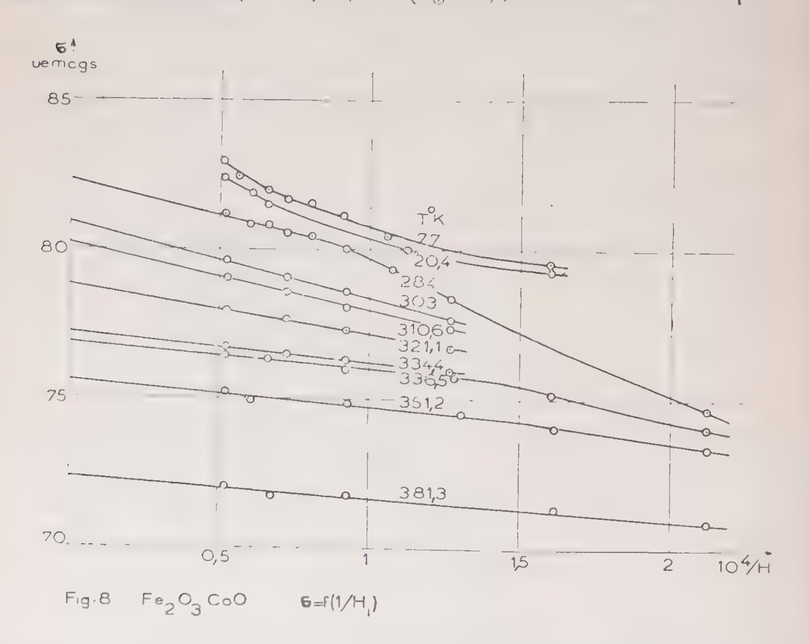


Fig. 8 Fe_2O_3CoO $\sigma = f(1/H_i)$

suit jusqu'au zéro absolu, la valeur du moment effectif à saturation absolue rapporté à la molécule est : $\mu_{0_{eff}} = 3{,}94 \pm 0{,}02$. Une étude supplémentaire faite à 284° K sur trois échantillons du même ferrite trempés depuis des température étagées entre 320° C et 1 000° C montre que l'aimantation spontanée conserve la même valeur à 3 o/oo près.

Si, après avoir déterminé à température ordinaire la courbe d'aimantation d'un échantillon de ferrite de cobalt refroidi lentement en l'absence de champ magnétique, on trace la même courbe, pour le même échantillon refroidi lentement depuis 700° C dans un champ magnétique, on constate que les deux courbes donnent la même valeur de l'aimantation spontanée, mais que, dans les champs inférieurs à 6 000 œ, les ordonnées de la deuxième sont respectivement

situées au-dessus de celles de la première [1]. Un résultat semblable a été obtenu par Ch. Guillaud (28) sur la vectolite (44 o/o Fe_3O_4, 30 o/o Fe_2O_3, 26 o/o Co_2O_3).

16. Etude de la magnétite naturelle, Fe_2O_3FeO. — Nous avons constaté, après avoir effectué les mesures à haute température que l'échantillon avait perdu 7 o/oo de son ferromagnétisme à la température ordinaire.

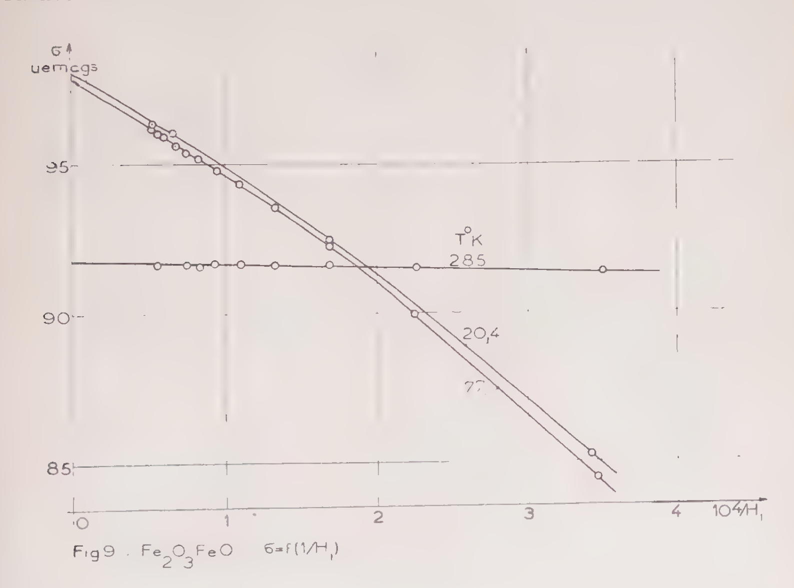


Fig 9. Fe_2O_3FeO $\sigma = f(1/H_1)$

Les courbes (fig. 9) mettent en évidence, entre 77° K et 285° K [2], l'anomalie magnétique observée par P. Weiss et R. Forrer (4). La dureté magnétique a, constante et égale à 17 au-dessus de la température ordinaire passe à des valeurs de 355 à 77° K et 382 à 20,4° K (fig. 11). Cependant, les valeurs de l'aimantation spontanée déterminée à ces deux dernières températures obéissent à la même loi linéaire en T^2 que celle qui est valable pour les points au-dessus de la température ordinaire (fig. 10); par extrapolation, on obtient comme valeur du moment effectif à saturation absolue $\mu_{0_{eff}} = 4{,}082 \pm 0{,}007$ magnétons de Bohr.

(1) L'aimantation est étudiée dans la direction même suivant laquelle a agi le champ magnétique au cours du refroidissement.

(2) Avec plus de précision entre 100° K et 120° K, d'après P. Weiss et R. Forrer (4), L. R. Bickford (29), C. A. Domenicali (30).

17. Etude du ferrite de manganèse, Fe_2O_3MnO, refroidi depuis 1 200° C en 15 heures. — La préparation de ce ferrite est délicate. Nous

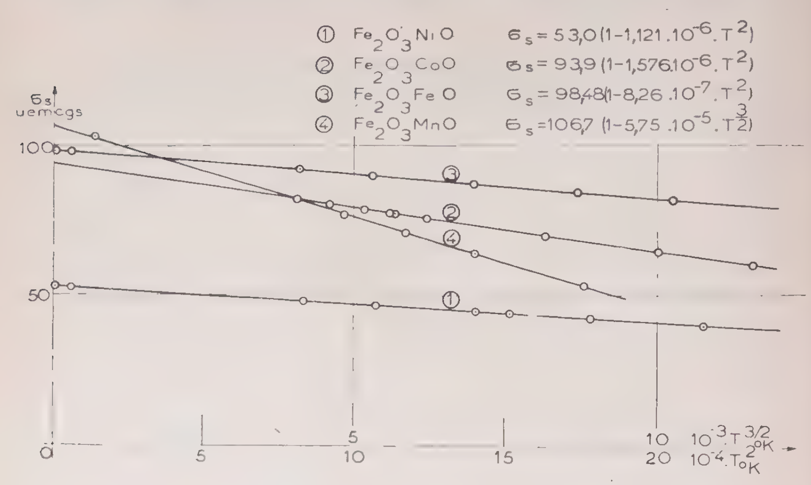


Fig. 10 : Lois de variation de l'aimantation spontanée des ferrites de Ni-Co-Fe-Mn en fonction de la température

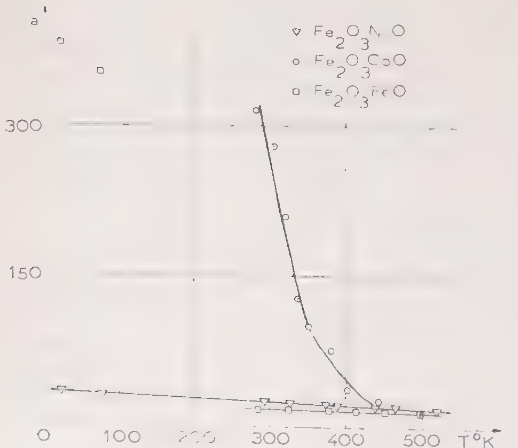


Fig. 11. Variation de la dureté magnétique a en fonction de la température.

donnons les résultats relatifs à l'échantillon, de plus forte saturation absolue, appartenant à une série de plusieurs possédant à 3 o/o près la même valeur de l'aimantation spontanée à température ordinaire.

La valeur peu élevée du point de Curie (303° C) fait que la loi linéaire en T^2 n'est pas valable sur une grande étendue de la température ; la variation de l'aimantation spontanée obéirait plutôt, à 1 o/o près, entre 77° K et 526,3° K, à une loi linéaire en $T^{\frac{3}{2}}$ (fig. 10), donnant par extrapolation le moment effectif à saturation absolue $\mu_{0_{eff}} = 4,40$ magnétons de Bohr à 1 o/o près.

18. Tableau récapitulatif des résultats relatifs à l'étude des ferrites de Ni, Co, Fe, Mn.

TABLEAU 3

Fe_2O_3NiO $\mu_{0eff} = 2,224$ $\theta_f = 870°$ K $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = 1\text{-}1,127.10^{-6}T^2$		Fe_2O_3CoO $\mu_{0eff} = 3,94$ $\theta_f = 769°$ K $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = 1\text{-}1,576.10^{-6}T^2$		Fe_2O_3FeO (1) $\mu_{0eff} = 4,082$ $\theta_f = 847°$ K $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = 1\text{-}0,826\ 10^{-6}T^2$		Fe_3O_3MnO $\mu_{0eff} = 4,40$ $\theta_f = 576°$ K $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = 1\text{-}5,75.10^{-5}T^{3/2}$	
T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0
0,0234	1	0,369	0,876	0,0241	0,999	0,134	0,966
0,0885	0,984	0,3[illegible]4	0,861	0,091	0,995	0,495	0,716
0,332	0,908	0,404	0,853	0,336	0,932	0,562	0,659
0,376	0,877	0,417	0,838	0,384	0,914	0,634	0,595
0,430	0,840	0,435	0,821	0,440	0,885	0,738	0,499
0,446	0,824	0,437	0,817	0,491	0,858	0,840	0,392
0,484	0,793	0,457	0,804	0,534	0,831	0,914	0,304
0,533	0,748	0,496	0,77	0,589	0,793	0,984	0,169
0,601	0,686	0,524	0,741	0,637	0,757		
0,627	0,660	0,581	0,690	0,692	0,708		
0,660	0,606	0,624	0,648	0,745	0,656		
0,712	0,569	0,670	0,602	0,801	0,595		
0,743	0,531	0,700	0,567	0,860	0,521		
0,802	0,464	0,742	0,517	0,899	0,457		
0,834	0,424	0,793	0,462	0,933	0,383		
0,888	0,356	0,838	0,406	0,980	0,228		
0,93	0,287	0,900	0,314				

Pour la valeur indiquée la plus proche du point de Curie, l'erreur totale maximum sur σ_s/σ_0 est de 2 o/o.

([1]) : les résultats des mesures effectuées sur la magnétite à la température ordinaire et 77° K sont à rapprocher de ceux obtenus par P. Weiss et R. Forrer (4) sur un échantillon de magnétite de Binn.

B. — La théorie du Ferrimagnétisme (11) et les ferrites de Ni, Co, Fe, Mn.

19. Les principes fondamentaux de la théorie. — a) *Les données cristallographiques.* — Les ferrites, à structure de spinelle, possèdent un réseau cristallin formé d'un empilement cubique compact d'ions oxygène dans les interstices duquel les ions métalliques sont répartis sur deux catégories différentes de sites : les sites tétraédriques A, entourés de quatre atomes d'oxygène et les sites octaédriques B, entourés de six atomes d'oxygène ; par molécule, il y a un site A et deux sites B. Le ferrite est *normal*, lorsque les deux ions ferriques d'une molécule Fe^{+++} occupent les sites B et l'ion bivalent M^{++} le site A ; il est *inverse*, lorsque l'ion bivalent occupe un site B, les deux ions ferriques étant placés sur l'autre site B et sur le site A.

D'après Verwey (31), l'étude aux rayons X permet de conclure, avec un certain degré de certitude, que les ferrites de Ni, Co, Fe, Mn, possèdent une structure inverse. Ce résultat a été confirmé sur le ferrite de nickel par F. Bertaut (32).

b) *L'hypothèse fondamentale.* — Afin de rendre compte des propriétés magnétiques des ferrites, L. Néel a émis l'hypothèse qu'à toute température inférieure au point de Curie, en raison de fortes interactions négatives existant entre atomes situés sur des sites de nature différente, les aimantations spontanées partielles résultantes $\vec{M_a}$ et $\vec{M_b}$ des ions situés respectivement sur les sites A et B sont antiparallèles.

20. Aimantation à saturation absolue des ferrites inverses. — Il en résulte que, dans un ferrite inverse, le moment à saturation absolue de la molécule est égal au moment de l'ion bivalent. Ce moment, selon les résultats des mesures du facteur spectroscopique de Landé g (tableau 4) par les expériences de résonance ferromagnétique (29) (33) (34), est égal à la somme du moment du spin de l'ion bivalent et d'une certaine fraction du moment orbital de cet ion. Si S désigne le nombre quantique magnétique de spin de l'ion bivalent, sa valeur effective théorique, d'après C. Kittel (35), est :

$$\mu_{0_{eff}} = gS.$$

On constate (tableau 4) que l'accord entre cette valeur théorique et nos valeurs expérimentales est satisfaisant pour les ferrites de nickel et de fer, il est moins bon pour le ferrite de manganèse.

TABLEAU 4

Fe_2O_3MO	S	g	gS	$\mu_{0\,eff}$ mesuré
Fe_2O_3NiO	2/2	2,19 (33)	2,19	2,224
Fe_2O_3CoO	3/2	(1)		3,94
Fe_2O_3FeO	4/2	2,06 (29)	4,12	4,082
Fe_2O_3MnO	5/2	1,99 (34)	4,97	4,40

(1) Les expériences de résonance ferromagnétique n'ont pas permis de déterminer g pour le ferrite de cobalt.

21. Le calcul théorique de la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites et les ferrites de Ni, Co, Fe. — Nous ne ferons que rappeler les notations et les principes de la méthode, indiquée par L. Néel (11) (36), pour calculer l'aimantation spontanée d'un ferrite en fonction de la température et nous donnerons les résultats de l'application de cette théorie aux ferrites de Ni, Co, Fe.

a) *Notations.*

Nombre par molécule des ions sur les sites A et B : λ et μ.

Constante de Curie des ions sur les sites A ou B : C_a ou C_b.

Aimantation spontanée (1) d'un ion sur un site A ou B : M_{as} ou M_{bs}.

Nombre quantique total apparent d'un ion sur un site A ou B	J_a ou J_b
Moment d'un ion sur un site A ou B	M_{Ja} ou M_{Jb}
Moment des ions ferrique et bivalent . . .	M_{Fe} et M_M
Nombre quantique total apparent des ions ferrique et bivalent	J_{Fe} et J_M

Loi d'aimantation d'un ion sur un site A :

$$M = M_{Ja} . B_{Ja}(z)$$

$$B_{Ja}(z) = \frac{2J_a + 1}{2J_a} \coth \frac{2J_a + 1}{2J_a} z - \frac{1}{2J_a} \coth . \frac{1}{2J_a} . z . \quad \text{(fonction de Brillouin).}$$

ou :
$$z = \frac{M_{Ja}\ H}{R.T} \quad \text{(variable de Langevin).}$$

(1) D'une façon plus correcte, il vaudrait mieux dire le moment moyen.

Coefficient de champ moléculaire dû aux interactions AA à 0° K : $n_0\alpha$, en posant égal à n_0 celui qui est dû aux interactions AB.

Coefficient de champ moléculaire dû aux interactions BB à 0° K : $n_0\beta$.

Pour préciser la théorie antérieure (11), L. Néel a posé l'hypothèse supplémentaire de la variation linéaire des coefficients de champ moléculaire avec la température (36) :

$$n = n_0(1 + \gamma T).$$

Les coefficients α, β, γ sont constants.

b) *Les équations.* — L'aimantation spontanée résultante de la molécule est donnée par :

$$M_s = \mu M_{bs} - \lambda M_{as}$$

M_{as} et M_{bs} sont les solutions du système :

$$\begin{cases} M_{as} = M_{Ja} . B_{Ja}\left(\dfrac{M_{Ja} . n_0(1 + \gamma T)(\alpha\lambda M_{as} + \mu M_{bs})}{RT}\right) = M_{Ja} . B_{Ja}(u) ; \\ M_{bs} = M_{Jb} . B_{Jb}\left(\dfrac{M_{Jb} . n_0(1 + \gamma T)(\beta\mu M_{bs} + \lambda M_{as})}{RT}\right) = M_{Jb} . B_{Jb}(v) . \end{cases}$$

L'hypothèse supplémentaire de la variation linéaire des coefficients de champ moléculaire avec la température ne modifie pas la méthode de calcul de l'aimantation spontanée et du point de Curie indiquée antérieurement par L. Néel (11, Appendice I), seule est changée l'expression littérale de la température, qui devient :

$$T = \cfrac{1}{\cfrac{Rv}{M_{Jb}^2 n_0(\beta\mu + \lambda\varphi) . B_{Jb}(v)} - \gamma}$$

c) *Calculs auxiliaires.* — On admet que les deux ions magnétiques de nature différente situés sur les sites B, suivent une loi d'aimantation moyenne, définie par :

$$M = M_{Jb} . B_{Jb}(z)$$

avec

$$\begin{cases} M_{Jb} = \frac{1}{2}(M_{Fe} + M_M) \\ J_b = \frac{1}{2}(J_{Fe} + J_M) . \end{cases}$$

Si L et S sont respectivement les nombres quantiques magnétiques orbital et de spin de l'ion bivalent, la proportion x d'ion bivalent à orbites débloquées est solution de l'équation :

$$\mu_{0_{\text{eff}}} = (L + 2S)x + 2S(1 - x)$$

et la valeur du nombre quantique total apparent de l'ion bivalent est prise égale à :

$$J_M = (L + S)x + S(1 - x).$$

d) *Applications aux ferrites de Ni, Co, Fe.* — Les coefficients n_0, α, β, γ et le point de Curie paramagnétique expérimental (θp exp) ont été déduits des résultats des mesures paramagnétiques effectuées sur ces corps au-dessus du point de Curie (37).

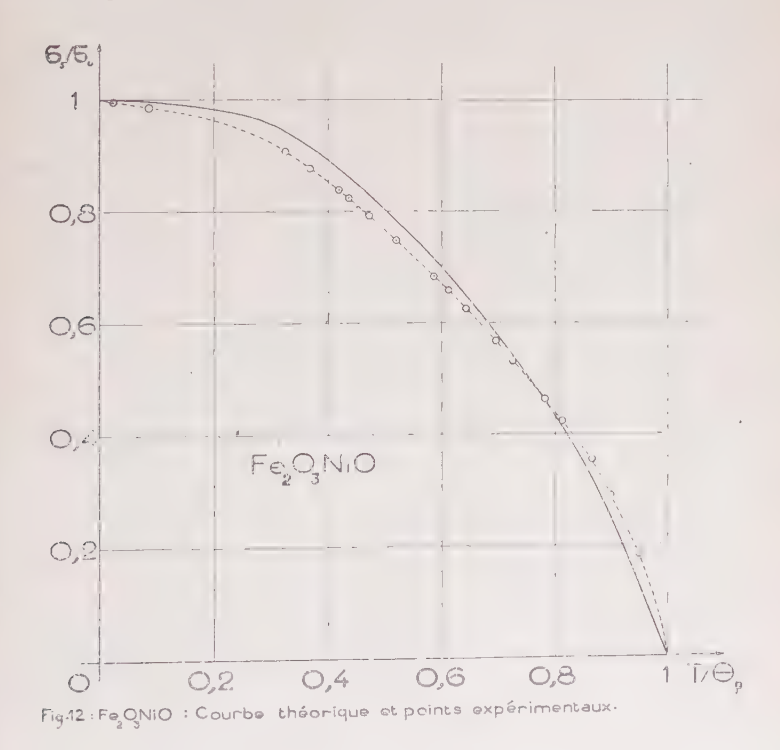


Fig. 12 : Fe_2O_3NiO : Courbe théorique et points expérimentaux.

Sur les graphiques (fig. 12, 13), la courbe expérimentale est représentée en trait interrompu, la courbe théorique en trait plein ; les deux courbes sont rapportées au point de Curie paramagnétique calculé (θp cal). L'accord général entre le calcul et l'expérience est satisfaisant, il est d'autant meilleur que les deux ions placés sur les sites B ont des moments magnétiques plus voisins : la première hypothèse du § 21 *c* n'est donc pas tout à fait légitime.

Dans le tableau 5, sont récapitulées les valeurs numériques des coefficients nécessaires au calcul de ces courbes.

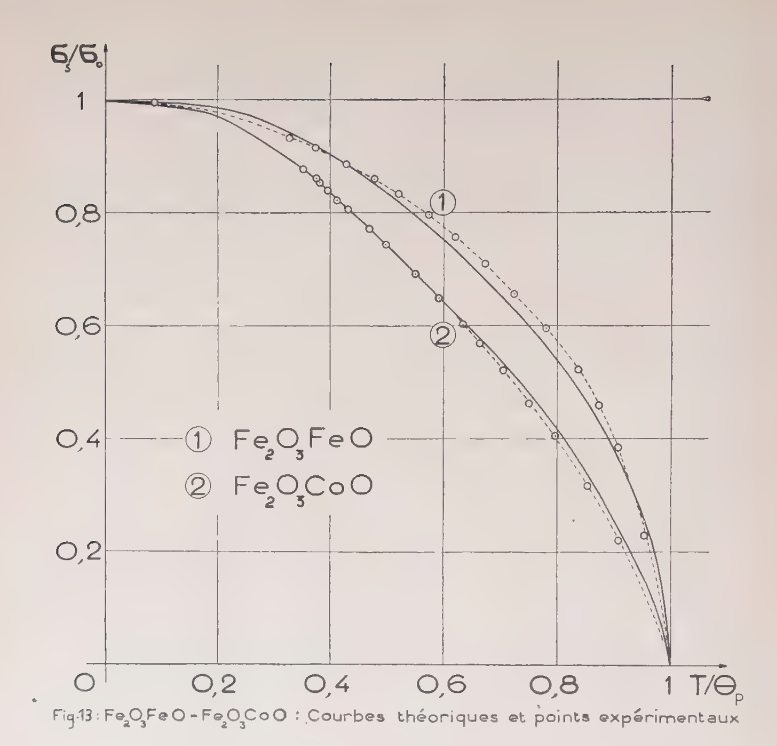


Fig. 13 : Fe_2O_3FeO - Fe_2O_3CoO : Courbes théoriques et points expérimentaux

TABLEAU 5

Fe_2O_3MO	λ	μ	C_a	C_b	J_M	J_{Fe}	J_a	J_b	$M_{Ja}\mu_B$	$M_{Jb}\mu_B$
Fe_2O_3NiO . .	1	2	4,377	5,594	1,225	2,5	2,5	1,862	5	3,612
Fe_2O_3CoO . .	1	2	4,377	7,392	2,445	2,5	2,5	2,47	5	4,472
Fe_2O_3FeO . .	1	2	4.377	7,483	2,08	2,5	2,5	2,29	5	4,541

Fe_2O_3MO	n_c	α	β	$10^4.\gamma$	θ_p °K cal.	θ_p °K exp.	θ_f °K exp.	$\theta_p - \theta_f$ exp.
Fe_2O_3NiO . .	309,5	— 0,423	— 0,085	— 2,77	893	896	870	26
Fe_2O_3CoO . .	196,9	— 0,431	— 0,064	— 1,17	811	812	769	43
Fe_2O_3FeO . .	194	— 0,425	0,047	— 1,4	865	869	847	22

CHAPITRE II

L'AIMANTATION A SATURATION ABSOLUE DU FERRITE DE CUIVRE ET DU FERRITE DE MAGNÉSIUM

A. — Les résultats expérimentaux.

22. Le ferrite de cuivre : Fe_2O_3CuO. — L. Néel (11) a indiqué antérieurement que le moment à saturation absolue d'un échantillon de ferrite de cuivre trempé est supérieur à celui du même échantillon refroidi lentement et dépend de la température depuis laquelle l'échantillon a été trempé.

Afin de vérifier l'interprétation théorique, proposée par L. Neel (11) (36) (38), pour expliquer la variation de ce moment en fonction de la température de trempe, nous avons déterminé la valeur de la saturation absolue de différents échantillons de ferrite de cuivre systématiquement trempés dans de l'eau à la température ordinaire depuis des températures comprises entre 320° et 1 200° C.

Dans cette étude, nous avons trouvé que le moment à saturation absolue du ferrite de cuivre croît lorsque croît la température depuis laquelle il a été trempé, passant de 1,66 μ_B pour l'échantillon trempé depuis 593° K à 2,56 μ_B pour celui trempé depuis 1 273° K (tableau 6) et simultanément, on observe que :

1° La dureté magnétique a, à une même température, diminue ; — pour l'échantillon trempé depuis 1 000° C, a est égal à 20 à 285° K.

2° La loi d'approche linéaire est valable à partir de valeurs du champ plus faibles.

3° Le coefficient A de la loi de variation de l'aimantation spontanée avec la température : $\sigma_s = \sigma_0 (1 - AT^2)$ croît.

Ajoutons, conjointement à nos résultats, que la structure cristallographique et le champ coercitif du ferrite de cuivre dépendent également des traitements thermiques subis par celui-ci (39) : sous l'action d'une trempe brutale depuis des températures supérieures à 800° C, le ferrite de cuivre cristallise dans la phase cubique ; la trempe depuis des températures inférieures fait apparaître une phase quadratique ; le champ coercitif, dans ce cas, est plus grand que celui d'échantillons appartenant à la phase cubique.

23. Le ferrite de magnésium : Fe_2O_3MgO. — La détermination du moment à saturation absolue de plusieurs échantillons de ferrite de magnésium, trempés à l'eau depuis des températures comprises

entre 200° C et 1 200° C, montre que ce moment varie sous l'effet de la trempe comme celui du ferrite de cuivre (tableau 6). Sa détermination est rendue imprécise en raison de la valeur peu élevée de son point de Curie (320° C environ).

B. — Interprétation théorique de la variation de l'aimantation à saturation absolue du ferrite de cuivre et du ferrite de magnésium sous l'effet de la trempe.

24. Le passage d'ions bivalents. — Qualitativement, L. Néel (11) (36) explique cette variation de la saturation absolue sous l'effet de la trempe, en supposant que dans ce ferrite, à structure mixte, intermédiaire entre celle du ferrite inverse et du ferrite normal, la proportion y d'ions cuivre sur les sites A est fonction de la température T à laquelle est porté ce ferrite, et qu'en outre une trempe brutale depuis la température T maintient en faux équilibre à des températures inférieures la répartition des ions à la température T. Cette hypothèse a été justifiée depuis par les rayons X (32).

Récemment, le même auteur a donné de ces propriétés une interprétation quantitative (36) (38) : l'hypothèse fondamentale de l'antiparallélisme des aimantations spontanées sur chaque sous réseau au zéro absolu (§ 19 *b*) associée à la condition de répartition statistique des ions en fonction de la température, permettent d'exprimer les relations suivantes entre le moment effectif à saturation absolue $\mu_{0_{eff}}$ rapporté à la molécule, et la température de trempe T :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{0_{eff}} = M_M + 2y(5 - M_M) \\ \dfrac{y(1 + y)}{(1 - y)^2} = e^{-\theta/T} \end{array} \right.$$

dans lesquelles M_M est le moment effectif à saturation absolue de l'ion bivalent ; θ une constante caractéristique de l'on bivalent, proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer un ion bivalent d'un site B sur un site A.

Sur le graphique (fig. 14), nous avons représenté nos points expérimentaux ainsi que les courbes théoriques :

$\mu_{0_{eff}}$ (T° K) relatives

pour Fe_2O_3CuO à	$M_M = 1,2$	$\theta = 1\,540$ (courbe 1)
	$M_M = 1$	$\theta = 1\,340$ (courbe 2)
pour Fe_2O_3MgO à	$M_M = 0$	$\theta = 1\,220$ (courbe 3).

Les résultats expérimentaux justifient la validité des deux hypothèses de départ, toutefois les erreurs d'expérience, portant principalement sur la valeur de la température de trempe ne permettent pas de déterminer la contribution orbitale dans le moment total de

l'ion cuivre. D'autre part, il semble que, pour le ferrite de magnésium, le passage d'ions ne se produise plus au-dessous d'une température de trempe de 750° K.

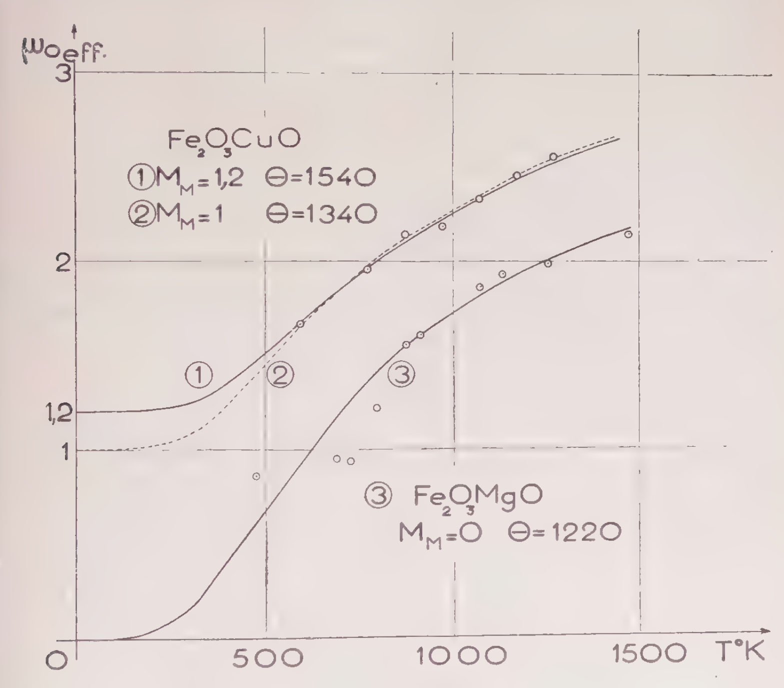


Fig. 14. Fe_2O_3CuO, Fe_2O_3MgO : Aimantation à saturation en fonction de la température de trempe.

TABLEAU 6

Fe_2O_3CuO

T° K de trempe	593	773	873	973	1 073	1 173	1 273
$\mu_{0\,eff}$	1,66	1,95	2,14	2,19	2,34	2,47	2,56

Fe_2O_3MgO

T° K de trempe	473	688	723	788	873	913	1 073	1 133	1 253	1 473
$\mu_{0\,eff}$	0,86	0,95	0,94	1,21	1,56	1,60	1,86	1,93	1,98	2,15

CHAPITRE III

LES FERRITES MIXTES DE NICKEL-ZINC
Fe_2O_3, $(I - z)NiO$, $zZnO$.

Nous avons étudié une série d'échantillons de ferrite mixte de nickel-zinc, à teneur en zinc z variant graduellement de 0 à 1.

Dans l'exposé des résultats, nous les classerons en deux groupes :

1° ceux à forte teneur en nickel ($0 < z < 0,6$),

2° ceux à forte teneur en zinc ($0,7 < z < 1$).

Dans chaque groupe, l'étude principale a porté sur des échantillons refroidis lentement ; elle est complétée par l'étude sommaire des échantillons trempés.

A. — Les résultats expérimentaux.

1° Ferrites de Ni-Zn a forte teneur en nickel ($0 < z < 0,6$)

a) *Echantillons refroidis depuis 1 200° C en 15 heures.*

25. **Remarques générales sur la détermination de l'aimantation à saturation absolue et du point de Curie ferromagnétique.** — La détermination de l'aimantation à saturation absolue est d'autant plus précise que la teneur en zinc est plus faible.

Pour les valeurs de z égales à 0 et 0,1, l'expérience montre que la loi d'approche linéaire est valable jusqu'à des températures voisines de 560° K — au delà apparaît l'influence paramagnétique du point de Curie (§ 14 *a*) —, et la loi de variation de l'aimantation spontanée aux basses températures est linéaire en T^2.

Lorsque la teneur en zinc augmente — pour des valeurs de z comprises entre 0,1 et 0,3 —, la loi d'approche linéaire n'est valable que jusqu'à 350° K environ et la variation de l'aimantation spontanée obéit plutôt à une loi en $T^{\frac{3}{2}}$ entre 77° K et 320° K.

Pour les valeurs de z comprises entre 0,3 et 0,6, les courbes $\sigma = f\left(\frac{1}{H_i}\right)$ mettent en évidence jusqu'à 77° K l'influence paramagnétique déjà citée ; entre 77° K et 320° K, à la précision des expériences dans ce domaine (1 0/0), les points représentatifs de la variation de

l'aimantation spontanée en fonction de la température sont situés sur une droite ; cependant, le point dans l'hydrogène liquide (20,4° K) est placé au-dessous du prolongement de cette droite ; ne connaissant pas la loi exacte de variation de l'aimantation spontanée dans cette région des très basses températures, la détermination de la saturation absolue est assez imprécise (erreur possible 3 o/o).

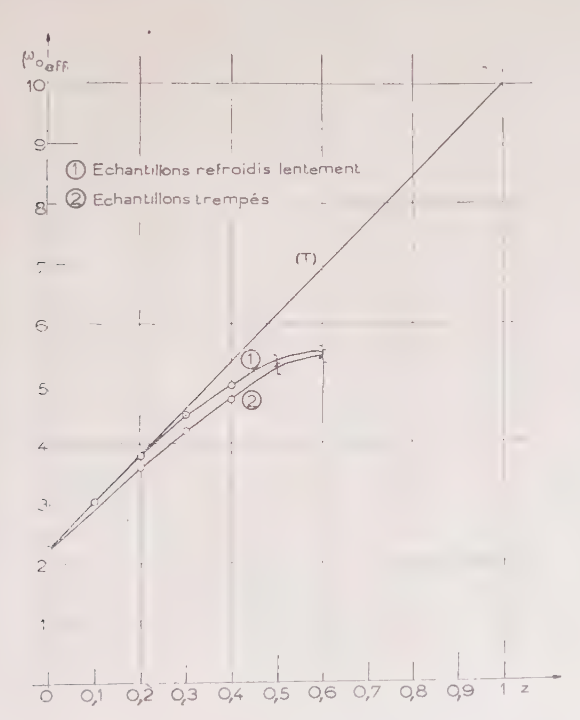


Fig. 15 : Fe_2O_3-(1-z NiO)-z ZnO Variation du moment moléculaire effectif en fonction de la teneur en zinc z

La précision de la détermination du point de Curie ferromagnétique diminue également lorsque la teneur en zinc augmente, en raison de l'étalement de plus en plus grand de la zone de passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique.

Après avoir chauffé, au cours de l'étude thermomagnétique, nos échantillons à une température supérieure d'environ 50° à leur point de Curie respectif, nous avons repris pour chacun de nos échantillons, à titre de vérification, la courbe d'aimantation à température ordinaire : l'écart entre les deux courbes obtenues avant et après le chauf-

fage n'a pas dépassé 1 o/o pour l'échantillon ayant la plus forte teneur en zinc.

26. Tableau et courbes représentatives des résultats. — Les résultats relatifs aux échantillons de ferrite mixte de nickel-zinc refroidis lentement montrent que :

TABLEAU 7 (fig. 17)

Fe_2O_3-0,9NiO 0,1ZnO, $\mu_{0\,eff}$: 3,021, θ_f °K = 814 ± 3		Fe_2O_3 0,8NiO-0,2ZnO, $\mu_{0\,eff}$: 3,781, θ_f °K 755 ± 3		Fe_2O_3-0,7NiO-0,3ZnO, $\mu_{0\,eff}$ 4,48 ± 0,01, θ_f °K = 671 ± 3	
T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0
0,095	0,992	0,102	0,974	0,0304	0,996
0,361	0,864	0,389	0,799	0,115	0,983
0,421	0,818	0,457	0,741	0,431	0,741
0,488	0,760	0,509	0,697	0,484	0,697
0,586	0,671	0,574	0,641	0,522	0,666
0,692	0,561	0,629	0,587	0,546	0,644
0,779	0,467	0,689	0,526	0,582	0,616
		0,779	0,431	0,623	0,581
		0,839	0,365	0,655	0,551
		0,920	0,262	0,695	0,512
				0,731	0,474
				0,797	0,403
				0,839	0,357

Fe_2O_3-0,6NiO-0,4ZnO, $\mu_{0\,eff}$ = 4,95 ± 0.02, θ_f °K = 618 ± 3		Fe_2O_3-0,5NiO-0,5ZnO, $\mu_{0\,eff}$ = 5,43 ± 0,13, θ_f °K = 548 ± 3		Fe_2O_3-0,4NiO-0,6ZnO, $\mu_{0\,eff}$ = 5,51 ± 0,13, θ_f °K = 480 ± 4	
T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0	T/θ_f	σ_s/σ_0
0,033	0,997	0,140	0,929	0,160	0,897
0,124	0,976	0,522	0,589	0,594	0,541
0,472	0,678	0,584	0,536	0,679	0,471
0,532	0,625	0,640	0,482	0,750	0,411
0,607	0,560	0,708	0,427	0,788	0,378
0,666	0,518	0,766	0,378	0,861	0,318
0,742	0,447	0,833	0,318	0,944	0,239
0,841	0,346	0,894	0,251		
0,913	0,266				

Le moment à saturation absolue croît lorsque la teneur en zinc z croît de 0 à 0,5 et passe par un maximum pour une valeur de z comprise entre 0,5 et 0,6 (fig. 15).

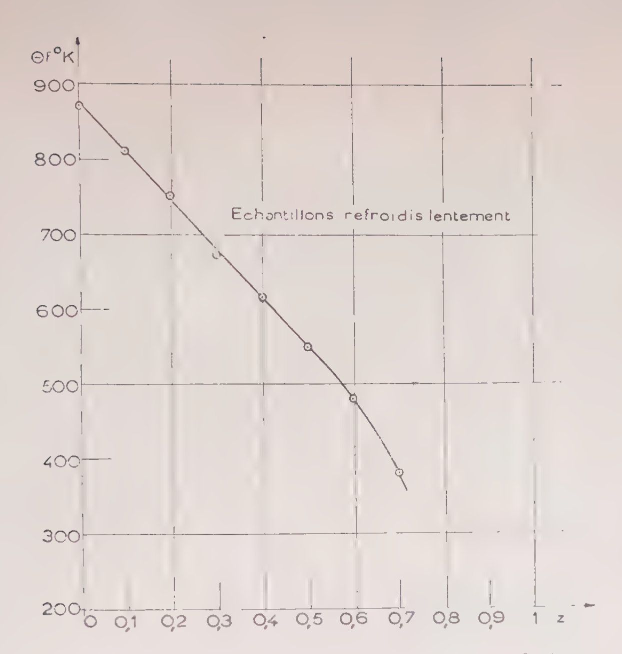


Fig.16 : Fe_2O_3-(1-z NiO)-z ZnO. Variation du point de Curie ferromagnétique en fonction de la teneur en zinc z

① Fe_2O_3 NiO
② Fe_2O_3 - 0,9NiO - 0,1 ZnO
③ Fe_2O_3 - 0,8NiO - 0,2ZnO
④ Fe_2O_3 - 0,7NiO - 0,3ZnO
⑤ Fe_2O_3 - 0,6NiO - 0,4ZnO
⑥ Fe_2O_3 - 0,5NiO - 0,5ZnO
⑦ Fe_2O_3 - 0,4NiO - 0,6ZnO

Echantillons refroidis lentement.

Fig.17 Courbes $\sigma_s/\sigma_0 = f(T/\Theta_f)$.

Les points de Curie ferromagnétiques décroissent régulièrement quand la teneur en zinc augmente (fig. 16), en accord avec des résultats antérieurs de J. L. Snoek (40).

Les résultats relatifs au ferrite de nickel sont indiqués au tableau 3. Nous n'avons indiqué dans ce tableau que les points pour lesquels l'erreur commise sur la détermination de σ_s est inférieure à 3 o/o.

b) *Echantillons trempés à l'eau depuis 1 200° C.*

27. **L'aimantation à saturation absolue** (tableau 8). — L'expérience montre que pour chacun des ferrites appartenant à ce groupe ($0 < z < 0,6$), le moment à saturation absolue de l'échantillon trempé brutalement est inférieur à celui du même échantillon refroidi lentement.

Tableau 8

z	$\mu_{0\,eff}$ refroidi lentement	$\mu_{0\,eff}$ trempé	$\mu_{0\,eff}$ refroidi lentement − $\mu_{0\,eff}$ trempé
0	2,224	2,224	0
0,1	3,021		
0,2	3,78	3,630	0,15
0,3	4,48 ± 0,01	4,24 ± 0,01	0,24
0,4	4,95 ± 0,02	4,74 ± 0,02	0,21
0,5	5,43 ± 0,13	5,30 ± 0,13	0,13
0,6	5,51 ± 0,13	5,46 ± 0,13	0,05

2° Ferrites de Ni-Zn a forte teneur en zinc ($0,7 < z < 1$)

a) *Echantillons refroidis depuis 1 200° C en 15 heures.*

28. **Aimantation et point de Curie.** — Ainsi que le montrent les courbes $\sigma(H_i)$ (fig. 18, 19, 20), il n'est plus possible de déterminer la valeur de l'aimantation à saturation absolue des échantillons appartenant à ce groupe.

A titre d'indication, pour Fe_2O_3-0,3NiO-0,7ZnO, le point de Curie est à 105 ± 4° C, et l'aimantation spécifique dans un champ de 20 000 œ à 19° C est 54,5 u. e. m. c. g. s.

Pour les ferrites refroidis lentement à plus forte teneur en zinc, le point de Curie ferromagnétique est au-dessous de la température

ordinaire, soit entre 292° K et 77° K, pour Fe_2O_3-0,2NiO-0,8ZnO, soit au-dessous de 20,4° K, pour Fe_2O_3-0,1NiO-c,9nZOe Ztn $FO_2e._3O$

b) *Echantillons trempés à l'eau depuis 1 200° C.*

29. Effet de la trempe sur les propriétés magnétiques. — Les courbes σ(H) des échantillons trempés, appartenant à ce groupe, sont respectivement situées au-dessus des mêmes courbes tracées à la même température sur les échantillons refroidis lentement.

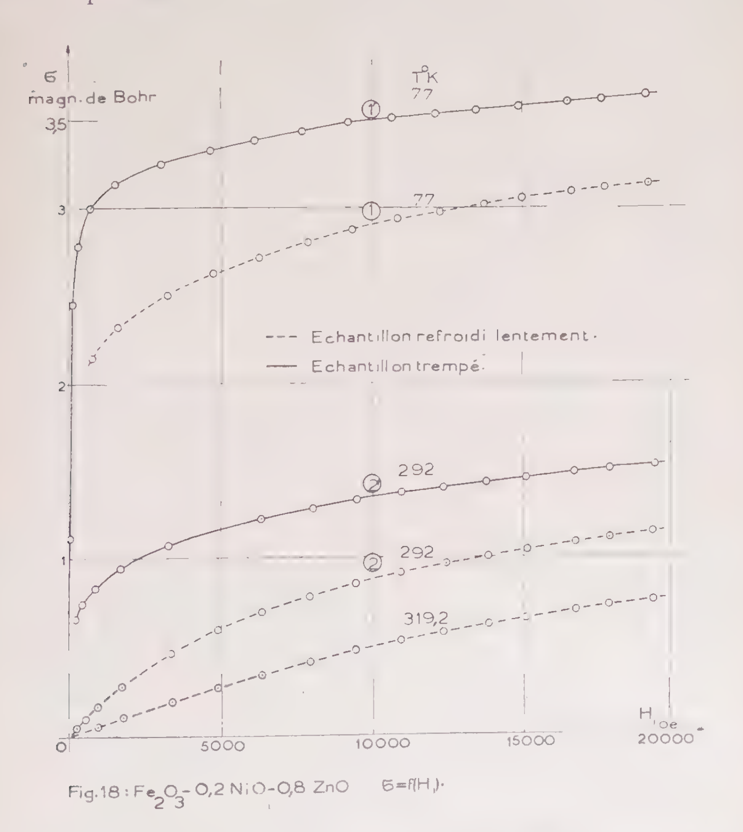


Fig. 18 : Fe_2O_3 - 0,2 NiO - 0,8 ZnO σ = f(H).

L'étude relative à Fe_2O_3-0,2NiO-0,8ZnO (fig. 18) permet de se faire une idée de la variation causée par la trempe sur les grandeurs magnétiques caractéristiques :

De l'écart existant à 77° K entre les ordonnées des courbes 1 et 1',

il est permis de conclure avec un grand degré de certitude, que *la trempe produit une augmentation du moment à saturation absolue des ferrites mixtes de Ni-Zn à forte teneur en zinc.*

En comparant 2 et 2′, on constate que le point de Curie, au-dessous

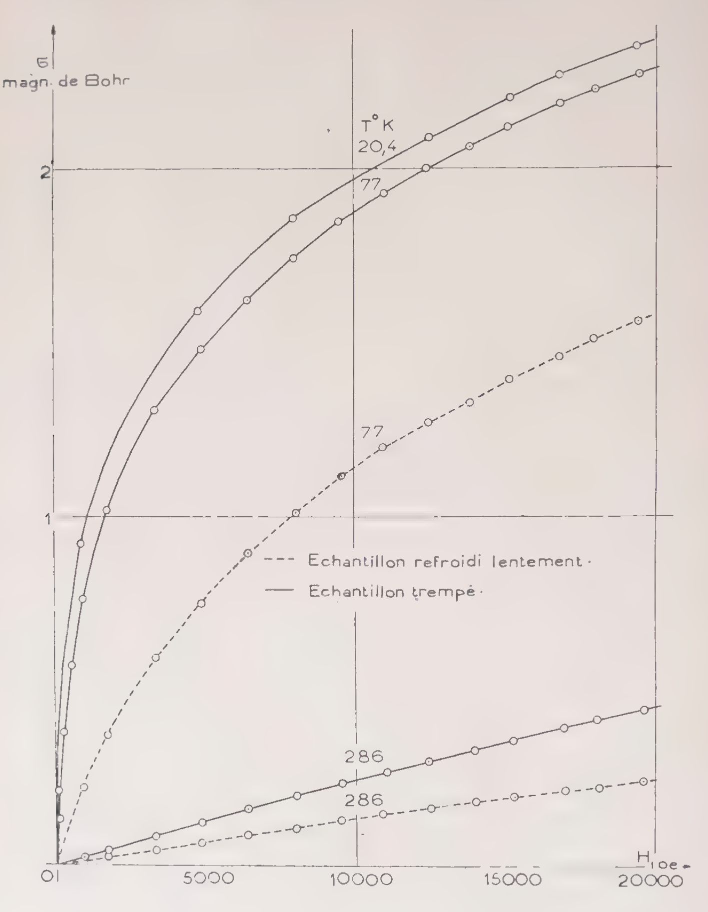


Fig. 19 : Fe_2O_3-0,1 NiO-0,9 ZnO σ=f(H_i).

de 292° K pour l'échantillon refroidi lentement, est, pour l'échantillon trempé, au-dessus de 292° K ; ce qui montre que *la trempe élève le point de Curie des ferrites mixtes de Ni-Zn à forte teneur en zinc*. Un résultat semblable a été obtenu par F. G. Brockman (41) sur un ferrite mixte de cuivre-zinc.

Cependant, il ne nous a pas été possible, par une trempe brutale depuis 1 200° C, d'élever au-dessus de 20,4° K le point de Curie ferromagnétique de Fe_2O_3-0,1NiO-0,9ZnO (fig. 19) et de Fe_2O_3ZnO (fig. 20). Bien qu'à ces basses températures, le moment magnétique puisse atteindre dans des champs élevés la valeur de plusieurs

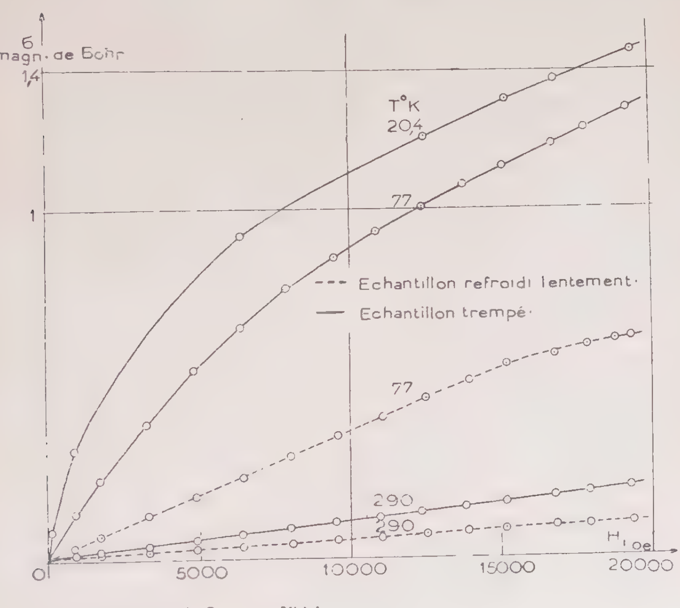


Fig 20 : Fe_2O_3ZnO σ=f(H_i)

magnétons de Bohr, l'allure des courbes σ(H_i), tracées suivant les valeurs décroissantes du champ, est celle de courbes obtenues dans la zone paramagnétique immédiatement au-dessus du point de Curie ferromagnétique (conf. fig. 7 les courbes semblables tracées pour Fe_2O_3NiO).

B. — Interprétation théorique des propriétés magnétiques des ferrites mixtes de Ni-Zn.

a) *Echantillons refroidis depuis 1 200° C en 15 heures.*

30. **L'aimantation à saturation absolue en fonction de la teneur en zinc.** — Le mécanisme de la loi de variation de l'aimantation à saturation absolue en fonction de la teneur en zinc a reçu une interprétation satisfaisante de la part de L. Néel (36) (42).

Si nous admettons que, dans le cas de l'échantillon refroidi lentement, tous les ions Zn soient situés sur les sites A, les expressions du moment à saturation absolue des ions sur chacun des sites s'écrivent :

$$M_{as} = 5(1 - z)\mu_B$$
$$M_{bs} = 5[(1 + z) + 2,224(1 - z)]\mu_B$$

et la loi de variation du moment moléculaire à saturation absolue en fonction de la teneur en zinc :

$$\mu_{0_{\text{eff}}} = 2,224 + 7,776\, z$$

or, l'expérience montre (fig. 15) que cette équation est précisément celle de la tangente initiale (T) à la courbe $\mu_{0_{\text{eff}}}(z)$ au point $z = 0$.

L'écart, croissant avec la teneur en zinc, entre la droite théorique (T) et la courbe expérimentale, s'explique, selon L. Néel (36), dans le cadre de la théorie générale (11), par des considérations sur la variation des coefficients de champ moléculaire en rapport avec les places occupées par les ions.

b) *Echantillons trempés à l'eau depuis 1 200° C.*

31. La saturation absolue et le passage d'ions zinc sur les sites B sous l'effet de la trempe. — La variation de la saturation absolue d'un échantillon de ferrite mixte de nickel-zinc sous l'effet de la trempe peut s'expliquer par un passage d'ions bivalents d'un site sur un autre, suivant le processus développé précédemment pour les ferrites de cuivre et de magnésium (§ 24).

L'expérience a montré qu'une trempe brutale ne modifie pas la valeur de la saturation absolue d'un ferrite de nickel (§ 14 *c*); tandis que les courbes d'aimantation d'un ferrite de zinc sont considérablement changées (fig. 20). L'énergie nécessaire pour faire passer un ion nickel d'un site B sur un site A est donc considérablement plus grande que celle nécessaire pour faire passer un ion zinc d'un site A sur un site B ; il est par suite logique d'admettre que, dans un ferrite mixte de Ni-Zn, la *trempe occasionne une migration des ions zinc sur les sites B, en échange d'ions ferriques, les ions nickel restant fixes.*

Si nous désignons par u la fraction d'ions zinc passée sur les sites B l'expression du moment moléculaire à saturation absolue est :

$$\mu_{0_{\text{eff}}} = 2,224 + 7,776z - 10u$$

il est inférieur de la quantité $10u$ au moment du même ferrite refroidi lentement.

Cette explication n'est valable que pour les échantillons de ferrites Ni-Zn à forte teneur en nickel ; pour les échantillons à forte teneur en zinc, les phénomènes sont sans doute compliqués, comme précédemment (§ 30), par les variations des coefficients de champ moléculaire.

CONCLUSION

Notre étude sur les ferrites montre que :

1° La valeur du moment à saturation absolue des ferrites de Ni, Co, Fe, s'interprète par l'hypothèse de l'antiparallélisme des aimantations spontanées sur chaque sous-réseau au zéro absolu, en attribuant à l'ion bivalent une certaine contribution du moment orbital. A la précision des expériences, elle est la même que l'échantillon ait été refroidi lentement ou trempé.

2° Les propriétés ferromagnétiques de certains ferrites dépendent considérablement des conditions de traitement thermique auxquelles ils sont soumis. Sous l'influence d'une trempe brutale, le moment à saturation absolue croît pour les ferrites de Cu et de Mg, pour les ferrites mixtes de Ni-Zn à forte teneur en zinc et simultanément le point de Curie décroît ; ce moment décroît pour les ferrites mixtes de Ni-Zn à forte teneur en nickel.

3° Cette variation du moment, sous l'effet de la trempe, s'interprète pour les ferrites de Cu et de Mg par le passage d'ions Cu ou Mg des sites B sur les sites A, pour les ferrites mixtes de Ni-Zn par le passage d'ions Zn des sites A sur les sites B.

4° La théorie générale du ferrimagnétisme rend compte de façon satisfaisante de la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites de Fe, Co, Ni.

Travail exécuté au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de la Faculté des Sciences de Grenoble.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Weiss. — *J. de Physique*, 1907, **6**, 661.
(2) Hilpert. — *Verhandlungen d. Deutsch. Physikal. Ges.*, 1909, **2**, 293.
(3) Forestier et Chaudron. — *C. R. Ac. Sc.*, 1926, **182**, 777.
(4) P. Weiss et R. Forrer. — *J. de Physique*, 1929, **12**, 279.
(5) Ch. Guillaud et H. Créveaux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1256.
(6) Ch. Guillaud et M. Roux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 1133.
(7) Ch. Guillaud et H. Créveaux. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1458.
(8) Ch. Guillaud. — *J. de Recherches du C. N. R. S.* Labo. de Bellevue, 1950, **12**, 113.
(9) E. W. Gorter. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 192.
(10) E. W. Gorter. — *Nature*, 1950, **165**, 798.
(11) L. Néel. — *Ann. de Phys.*, 1948, **3**, 137.
(12) P. Weiss. — *Arch. des Sc. Phys. et Natur.*, 1910, **29**, 175.
(13) M. Peschard. — *Rev. de Métall.*, 1925, **22**, 490.
(14) P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. de Phys.*, 1926, **5**, 153.
(15) Ch. Sadron. — *Ann. de Phys* , 1932, **17**, 371.
(16) M. Fallot. — *Ann. de Phys.*, 1936, **6**, 305.
(17) P. Taglang. — *Thèse Strasbourg*, 1950.
(18) A. Lacaze. — *La France énergique*, 1949, **8**, 198.
(19) P. Weiss et G. Foex. — *Le Magnétisme*, 1931, p. 61.
(20) Neumann. — *J. de Crelle*, 1948, **37**, 21.
(21) Osborn. — *Phys. Rev.*, 1945, **67**, 351.
(22) F. Adcock et C. A. Bristow. — *Proceedings of the Royal Soc. London*, 1935, **153**, 172.
(23) T. D. Yensen. — *Iron Age*, 1939, **144**, 89.
(24) R. Pauthenet. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1842.
(25) P. Curie. — *Ann. de Phys.*, 1895, **5**, 289.
(26) R. Forrer et R. Baffie. — *J. de Physique*, 1944, **5**, 97.
(27) F. Bloch. — *Z. f. Phys.*, 1930, **61**, 206.
(28) Ch. Guillaud, R. Vautier, S. Medvedieff. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 60.
(29) L. R. Bickford. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 449.
(30) C. A. Domenicali. — *Phys. Rev.*, 950, **78**, 458.
(31) E. J. W. Verwey. — *Proc. of the 11th Intern. Cong. of pure and applied Chemistry*, 1950, **1**, 285.
(32) F. Bertaut. — *Colloque de Ferromagnétisme*, Grenoble, 1950.
(33) W. A. Yager, J. K. Galt, F. R. Merritt, E. A. Wood, B. T. Matthias. — *Bull. Am. Phys. Soc. Washington meetings*, 1950.
(34) Ch. Guillaud, W. A. Yager, F. R. Merritt, C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 181.
(35) C. Kittel. — *Colloque de Ferromagnétisme*, Grenoble, 1950.
(36) L. Néel. — *Ann. de l Institut Fourier*, Grenoble, 1949, **1**, 163.

(37) M. Fallot et P. Maroni. — *Colloque de Ferromagnétisme*, Grenoble, 1950.
(38) L. Néel. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 190.
(39) L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol — *J. de Physique*, 1950, **11**, 208.
(40) J. L. Snoek. — *New developments in ferromagnetic materials*. Amsterdam, 1947.
(41) F. G. Brockman. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 841.
(42) L. Néel. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 375.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2637. — 10-1952.

CAPTURE ET RECAPTURE ÉLECTRONIQUES EN PHOSPHORESCENCE [1]

Par Daniel CURIE

SOMMAIRE. — *Première partie.* — Débute par une étude théorique du déclin de la phosphorescence à température constante. On précise la distinction entre les mécanismes « monomoléculaire » et « bimoléculaire ». La confrontation avec les résultats expérimentaux conduit à admettre une *prépondérance du mécanisme monomoléculaire lors de la phosphorescence de longue durée.* La photoconductibilité indique cependant l'existence d'une perturbation bimoléculaire, mais d'effet négligeable en première approximation.

Le calcul permet alors de déduire de l'étude du déclin les principaux caractères de la distribution des profondeurs des « pièges à électrons » responsables de la durée de la phosphorescence. *Ces distributions peuvent se décomposer en un certain nombre de pics de Gauss.* De nombreux arguments expérimentaux (en particulier comparaison des distributions obtenues à diverses températures ou par diverses méthodes) indiquent la légitimité de cette décomposition.

Seconde partie. — La prépondérance du mécanisme monomoléculaire n'exclut pas l'existence du *phénomène de recapture,* si plusieurs pièges sont groupés autour du même centre ; d'autre part, la perturbation bimoléculaire indiquée ci-dessus s'accompagne nécessairement de recapture. On étudie théoriquement la modification de la loi du déclin en résultant.

L'expérience met effectivement en évidence l'intervention de la recapture lors du déclin (spontané) de la phosphorescence. Mais ce phénomène se trouve être *particulièrement important sous stimulation.*

Appendice. — Essai pour concilier le caractère principalement monomoléculaire du déclin et la présence de la photoconductibilité et de la recapture. On introduit un mécanisme plus complexe dans lequel on tient compte de la perturbation bimoléculaire et montre l'influence sur la loi de déclin dans la répartition spatiale des pièges et des centres.

(1) *Thèse* Paris, soutenue le 12 mars 1951.

PREMIÈRE PARTIE

LOIS DE DÉCLIN DE LA PHOSPHORESCENCE. DISTRIBUTION DES « PIÈGES » A ÉLECTRONS DANS LES SULFURES PHOSPHORESCENTS CRISTALLINS

1. Modèle de cristal phosphorescent. — Le schéma énergétique actuellement admis pour décrire les phénomènes de phosphorescence dans de très nombreux cristaux (sulfures et oxydes phosphorescents en particulier) est rappelé figure 1.

A et B sont des bandes, ensembles de niveaux très rapprochés des électrons dans le cristal. A l'état non excité, A par exemple est pleine et B *(bande de conductibilité)* vide. Si l'on amène un électron en B, il peut se mouvoir à l'intérieur du cristal; si le cristal était parfaitement régulier et les ions qui le constituent au repos, ce mouvement serait rigoureusement libre (libre parcours infini); dans la réalité, il n'en est pas ainsi.

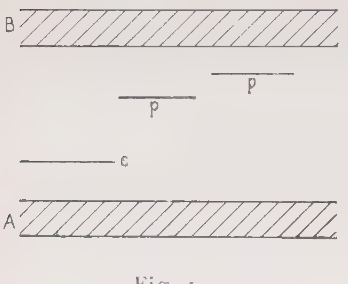


Fig. 1.

Il existe par ailleurs des niveaux dans lesquels l'électron est lié à une impureté ou à un défaut du cristal : *centres* (c) et *pièges* (p). On peut amener un électron en B par absorption d'une radiation ultraviolette, soit à partir du centre c qui se trouve ainsi pratiquement ionisé, soit à partir de la bande pleine A [1] [2].

Pour expliquer l'émission de phosphorescence, on admet que l'électron ainsi excité a perdu de l'énergie et a été capturé par un niveau localisé métastable tel que p (piège à électrons). Le retour de l'électron capturé vers la bande B s'effectue, soit par absorption d'énergie empruntée aux vibrations thermiques du réseau, soit par absorption d'un photon d'énergie suffisante, infra-rouge le plus souvent (*stimulation* par infra-rouge). Il y aura ensuite, en général,

[1] Pour ZnS(Cu) la bande A paraît être la bande $S^{=}$, B la bande Zn^{+}, et le centre un complexe contenant le luminogène Cu. Quand on excite au Wood, il s'agit du premier mode d'excitation décrit.

[2] L'ionisation du centre s'accompagne avec ce modèle de photoconductibilité.

émission lumineuse de phosphorescence au bout d'un temps comparable aux durées de fluorescence (10^{-8} sec.), court devant la durée de séjour de l'électron dans le piège. Cette émission accompagne le retour de l'électron dans un centre vide [1]. Cependant, l'électron sera peut-être « recapturé » par le piège lui-même ou par un piège voisin ; il peut aussi rentrer sans émission lumineuse.

2. Première étude théorique du déclin de la phosphorescence. — Les phénomènes observés dépendent essentiellement :

a) du remplissage des pièges,

b) des durées de séjour des électrons dans les pièges,

c) du mécanisme par lequel les électrons libérés des pièges retournent dans les centres.

a) Nous supposerons qu'au début du déclin, tous les pièges qui commandent la phosphorescence durable sont remplis ; sauf indication contraire, on a, en effet, excité *à saturation* dans toutes les expériences décrites ici.

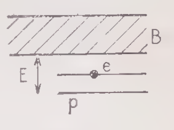


Fig. 2.

b) Considérons un électron dans un piège. Il est soumis à l'action des ions environnants et, par suite, se met à vibrer du fait de l'agitation thermique de ces ions. Il sera libéré quand il aura acquis l'énergie E (*profondeur du piège*, par définition).

Si l'on admet que la distribution des énergies d'agitation thermique des électrons capturés par les différents pièges de profondeur E est la distribution de Maxwell-Boltzmann, la probabilité de sortie de l'électron par unité de temps est [2] :

$$p = s \, . \, e^{-E/kT} \qquad (s = \text{const,}) \tag{1}$$

$\tau = 1/p$ est la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège.

Ce raisonnement suppose la sortie des pièges extrêmement lente devant la durée d'établissement de cette répartition d'équilibre. En réalité, dans l'expression (1), s est une fonction de T et de E lente-

[1] Ce centre a pu être vidé directement lors de l'excitation, ou bien, si l'excitation a eu lieu dans le réseau, par remontée d'un trou de A en c suivant le modèle Riehl-Schön.

Notons que la chute de l'électron avec émission de lumière dans un trou de la bande A est pratiquement interdite, les règles de sélection jouant dans les transitions optiques de bande à bande (conservation en grandeur et direction du vecteur réduit de propagation) ne pouvant pratiquement jamais être satisfaites. Pour cette raison, *un cristal sans centres n'est pas phosphorescent.*

La chute *sans émission lumineuse* n'est pas interdite.

[2] J. T. Randall et M. H. F. Wilkins. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A 184, 372.

ment variable devant l'exponentielle. Ignorant la forme de cette fonction, nous continuerons à considérer s comme constante.

La valeur de s pour les sulfures cristallins est d'environ $10^9\,s^{-1}$ (1). Il s'ensuit que *pour expliquer les durées de phosphorescence comprises entre quelques secondes et quelques heures, il faut invoquer des pièges de profondeurs comprises entre 0,5 et 0,75 eV.*

c) On considère deux types de mécanismes de recombinaison des électrons avec les centres (2).

Dans le mécanisme *monomoléculaire*, on admet que tout électron excité est très peu mobile dans le cristal et ne peut retomber finalement que dans le centre dont il a été détaché (c'était le seul mode possible dans les conceptions de Lenard qui ne tenaient pas compte du caractère cristallin du « diluant »). La probabilité de retour dans le centre d'un électron capté par un piège donné est alors indépendante du stade du déclin.

Considérons d'abord seulement les pièges d'une seule vie moyenne τ. Dans cette première étude du déclin monomoléculaire, nous négligerons la recapture ; nous étudierons plus loin les modes de recapture compatibles avec un mécanisme monomoléculaire. Le nombre n d'électrons dans ces pièges décroît avec la durée t de déclin suivant :

(2) $$dn = \frac{n}{\tau}\,dt \qquad \text{d'où :} \qquad n = n_0 . e^{-\frac{t}{\tau}} .$$

Les électrons quittant ces pièges montent dans le niveau B à vie $\alpha \ll \tau$ (τ est de l'ordre de 1 à 10^5 secondes et α de l'ordre des durées de fluorescence 10^{-5} à 10^{-8} secondes), puis retombent dans le centre. Il s'établit en un temps de quelques α, c'est-à-dire avant que les mesures de déclin aient commencé, un *équilibre de régime* dans lequel le nombre $\delta\nu$ d'électrons sortant de B pour tomber dans le centre est égal au nombre dn d'électrons sortant du piège pour monter dans le niveau B pendant le même temps dt. On aura alors, entre les nombres n d'électrons dans les pièges et ν d'électrons dans le niveau à vie courte, la relation :

(3) $$\frac{\nu}{\alpha} = \frac{n}{\tau} \qquad \text{mais} \qquad \delta\nu = dn$$

on obtient donc pour l'intensité lumineuse au temps t (3) :

(4) $$I = C . \frac{\delta\nu}{dt} = C . \frac{dn}{dt} = \frac{Cn_0}{\tau}\, e^{-\frac{t}{\tau}} .$$

(1) Voir note (2), page 751.

(2) Les termes : « monomoléculaire » et « bimoléculaire » sont ceux généralement employés en phosphorescence. Mais peut-être serait-il plus correct de parler de cinétiques respectivement du premier et du second ordre.

(3) D. Curie. *Journ. Phys.*, 1950, 11, 180.

Considérons maintenant le corps phosphorescent réel possédant des pièges de profondeurs différentes. Comme ceux-ci sont supposés éloignés les uns des autres, ils se vident indépendamment dans « leurs » centres respectifs, chacun suivant la loi (2), et l'intensité de phosphorescence sera :

$$(5) \qquad I = \sum_{\tau} C \cdot \frac{\delta\nu}{dt} = C \int \frac{n_{0\tau}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

où $n_{0\tau} d\tau$ est le nombre de pièges de vie moyenne comprise entre τ et $\tau + d\tau$.

Dans le mécanisme *bimoléculaire* sous sa forme stricte, on considère chaque électron dans une bande de conductibilité comme rigoureusement libre de se déplacer dans tout le cristal (ou tout au moins dans une partie du cristal renfermant de nombreux pièges et centres). Nous admettrons de plus qu'il a sensiblement la même probabilité de tomber dans n'importe lequel de ces pièges ou centres (1). Dans ces conditions, la probabilité de recombinaison de l'électron avec un centre sera proportionnelle au nombre de centres vides et dépendra du stade du déclin. C'est le déclin dit « hyperbolique ».

Etudions d'abord le cas d'une seule espèce de pièges τ. Introduisons :

ν nombre d'électrons dans la bande ;
n' nombre de pièges vides ;
n'' nombre de pièges pleins ;
$n = n' + n''$ nombre total de pièges ;
$N = \nu + n''$ nombre de centres vides.

Le nombre d'électrons qui sortent de la bande est :

$$(6) \qquad \delta\nu = a(N + n')\nu . dt = a(\nu + n)\nu . dt.$$

Plus la constante a est grande, plus la « vie » d'un électron excité est courte.

Le nombre d'électrons qui, pendant le temps dt, sortent des pièges pour monter dans la bande est :

$$\delta n'' = \frac{n''}{\tau} dt.$$

La variation du nombre d'électrons dans la bande est ainsi :

$$d\nu = \delta n'' - \delta\nu$$

(1) Cette hypothèse est légitimée par le fait que ces probabilités restent voisines et que c'est le rapport du nombre des pièges vides au nombre des centres vides qui détermine l'importance du repiégeage.

et celle du nombre de pièges pleins :

$$dn'' = an'\nu dt - \delta n''.$$

Le premier terme (nombre d'électrons tombant de la bande dans les pièges vides) traduit la recapture lors du déclin.

On est ramené aux deux équations du premier ordre :

$$(7)\qquad \begin{cases} \dfrac{d\nu}{dt} = \dfrac{n''}{\tau} - a(n+\nu)\nu & \text{(A)} \\ \dfrac{dn''}{dt} = a(n-n'')\nu - \dfrac{n''}{\tau}. & \text{(B)} \end{cases}$$

Connaissant ainsi n'' et ν en fonction du temps, on aura l'intensité lumineuse par :

$$(8)\qquad I = CaN\nu,$$

$aN\nu$ étant le nombre d'électrons retombant dans les centres par unité de temps.

Je ne suis pas parvenu à la solution générale du système (7). Mais, la vie d'un électron dans la bande excitée étant toujours très courte devant les durées de capture τ, on doit *a priori* parvenir à un *équilibre de régime* dans lequel ν et n'' seront proportionnels, cet équilibre n'étant plus traduit comme précédemment par une loi exponentielle [1].

On constate effectivement qu'il existe une solution de (7) dans laquelle :

$$(9)\qquad d\nu \sim \left(\frac{n''}{\tau} - an\nu\right) = 0 \qquad \frac{\nu}{n''} = \frac{1}{\tau an} \ll 1$$

($1/an$ joue le rôle de la « vie » d'un électron dans la bande B), à savoir :

$$(10)\qquad n'' = \frac{\tau n}{t+t_0} \qquad \nu = \frac{1}{a(t+t_0)} \qquad (t_0 = \text{const.})$$

$$(11)\qquad I = Ca\left(1 + \frac{1}{\tau an}\right)n''^2 = \frac{\text{const.}}{(t+t_0)^2}.$$

On retrouve la loi bien connue dite « hyperbolique du second degré » [2]. Il n'y aura d'écart à cette loi que dans les premiers instants

(1) On voit sur (7, B) que ce n'est pas le *mode de rentrée* des électrons dans les centres qui modifie la forme exponentielle de la loi de déclin, mais le *phénomène de recapture*, très important dans le cas considéré ici. Mais du mode de rentrée dépend la relation entre l'intensité de phosphorescence et le nombre d'électrons piégés.

(2) D. Curie. *Loc. cit.*, 181. Le résultat (11) avait été déjà établi par Garlick, *Cornell Symposium*, chap. V, 91, mais par un raisonnement ne détaillant pas les phénomènes élémentaires intervenant lors du déclin.

du déclin, au moment où reviennent dans les centres les électrons qui ont été portés pendant l'excitation dans la bande sans être capturés.

Dans le cas d'une *distribution* de profondeurs de pièges, il faut considérer les nombres respectifs $n'_\tau d\tau$, $n''_\tau d\tau$ et $n_\tau d\tau$ de pièges vides, de pièges pleins et de pièges existants, de vie comprise entre τ et $\tau + d\tau$. Les équations (7) ont pour généralisation :

$$(12) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{d\nu}{dt} &= \int_0^\infty \frac{n''_\tau d\tau}{\tau} - a\left[\int_0^\infty n_\tau d\tau + \nu\right]\nu \\ \frac{dn''_\tau}{dt} &= a(n_\tau - n''_\tau)\nu - \frac{n''_\tau}{\tau}. \end{aligned} \right.$$

Elles admettent pour solution d'équilibre :

$$(13) \qquad n''_\tau = \frac{\tau n_\tau}{t + t_0} \qquad\qquad \nu = \frac{1}{a(t + t_0)}$$

et I toujours donné par (8) a conservé la forme (11). Ainsi, *quels que soient le corps utilisé et le mode d'excitation, la loi de déclin devrait tendre vers la forme limite* $I \sim t^{-2}$ *pour les longues durées.*

Ce résultat traduit le fait que, lorsque les pièges courts sont parvenus à l'équilibre de régime avec les plus profonds (v. p. 784), tout se passe comme s'il n'y avait qu'une vie unique de pièges, celle du groupe le plus profond de la distribution.

Ainsi l'existence de lois de déclin expérimentales dont la pente en axes logarithmiques croît constamment, passant des valeurs d'abord inférieures à 2 aux valeurs supérieures à 2 [1], constitue un *argument contre le mécanisme strictement bimoléculaire lors du déclin.*

Remarques. — 1° J'ai négligé d'envisager les déplacements de trous positifs et les *transferts d'énergie* qui s'ensuivent selon la théorie de Riehl, Schön et Klasens. Prenons pour fixer les idées le cas du ZnS(Cu). Les transferts se font des centres « bleus » vers les centres « verts » ; on admet qu'un trou positif situé dans un centre vert y reste, les électrons des bandes pleines ne pouvant acquérir une énergie suffisante pour arriver dans ce trou (il n'en est pas de même

(1) Tel est le cas pour le sulfure Saddy étudié ci-dessous (fig. 11). Notons que d'une manière générale la pente croît avec la température à laquelle a lieu le déclin (en accord avec l'hypothèse monomoléculaire) ; aussi, à température ordinaire, faut-il suivre le déclin très longtemps pour arriver aux pentes supérieures à 2 ; mais aux températures plus élevées on les observe couramment.

pour les trous dans les centres bleus). Nos équations ne peuvent donc s'appliquer que quelques dizaines de secondes après le début du déclin, lorsque toute trace de luminescence bleue a disparu.

2° J'ai également négligé l'*influence des retours sans émission lumineuse*. Comme ces retours sont responsables de l'extinction de la phosphorescence quand la température s'élève, nous pouvons les négliger aux températures [inférieures à 150° pour la luminescence verte du ZnS(Cu)] où ce phénomène ne se manifeste pas.

Dans les cas où l'on doit en tenir compte, il se traduit par une plus grande rapidité de déclin, donc contre-balance l'effet du repiégeage. Peyrou a d'ailleurs montré que, contrairement à la théorie des « chocs multiples » de Möglich et Rompe qui prévoit que la probabilité de retour sans émission est proportionnelle à ν^2, cette probabilité est proportionnelle à ν (1). Cet effet se traduit donc dans (7, A) par un terme soustractif $\delta\nu$, δ dépendant de la température à laquelle a lieu le déclin.

Admettons encore que, si le système (7) ainsi modifié possède une solution dans laquelle n'' et ν sont proportionnels, c'est celle-là qui correspond à l'équilibre de régime (2). Cette solution existe effectivement (ce ne serait pas le cas si le terme était en $\delta\nu^2$) et elle est de la forme :

$$(14) \qquad n'' = \frac{\text{const.}}{e^{A(t+t_0)} - 1} \qquad \text{d'où :} \qquad I = \frac{\text{const.}}{[e^{A(t+t_0)} - 1]^2}$$

(A, $t_0 =$ const.). La loi de déclin passe progressivement de l'allure hyperbolique à l'allure exponentielle pour les grandes durées.

Au contraire, dans le cas d'un schéma monomoléculaire, les retours sans émission étant proportionnels à ν comme l'intensité lumineuse ne modifieront pas la forme exponentielle simple de la loi de déclin, tout en diminuant le rendement de la luminescence.

Ainsi *c'est la recapture et non les retours sans émission qui per-*

(1) Ch. Peyrou. *Thèse Paris*, 1948.

(2) Notons que la tendance vers un équilibre de régime, assez évidente en théorie monomoléculaire, l'est moins en théorie bimoléculaire. Mais elle peut être établie rigoureusement par application d'un théorème dû à Poincaré. Si on considère le système d'équations :

$$\frac{d\nu}{dt} = A\nu + Bn'' + f(\nu, n'') \qquad \frac{dn''}{dt} = C\nu + Dn'' + g(\nu, n'')$$

sous certaines conditions satisfaites par les fonctions f et g et par les constantes A, B, C, D, les courbes intégrales aboutissent à l'origine, et *y sont tangentes à 2 droites* (G. Valiron. *Équations fonctionnelles*, 344). On a donc bien, au moins en fin de déclin, la proportionnalité de n'' et ν qui caractérise l'équilibre de régime.

turbe les vies des pièges résultant de l'interprétation monomoléculaire du déclin et des « courbes de thermoluminescence ».

3° Revenons maintenant au cas où les retours sans émission sont négligeables. Il convient d'examiner de plus près le point suivant : l'électron à peine sorti d'un piège peut y retomber de suite. C'est là un mode de recapture qui peut se produire même dans la théorie strictement monomoléculaire envisagée ci-dessus ; par ailleurs, si l'on admet au contraire la théorie bimoléculaire, sa probabilité étant nécessairement indépendante du stade du déclin introduira dans (7) un terme essentiellement monomoléculaire et on pourrait penser que l'existence de ce terme va modifier la loi hyperbolique (11).

Ce n'est pas le cas. Si x est la proportion d'électrons ainsi recapturés, l'on est simplement amené à remplacer dans (2) ou (7) la vie τ des électrons dans les pièges par $T = \frac{\tau}{1 - x} > \tau$, mais il n'y a aucune modification de la forme du déclin [1].

3. Choix comme première approximation d'une loi de déclin monomoléculaire (somme d'exponentielles). — *Dans ce qui suit, nous allons admettre la loi monomoléculaire* (5).

Nous sommes conduits à la préférer comme première approximation aux lois bimoléculaires par les faits suivants :

A) Il semble bien que les pièges seraient « connectés d'une certaine manière » avec les centres [2]. Le fait même qu'on ait mis en évidence cette connection conduit à rejeter le mécanisme strictement bimoléculaire.

Par exemple, si l'on insole dans l'air liquide un ZnS(Cu) contenant des centres violets et des centres verts, puis laisse réchauffer lentement, on observe d'abord une thermoluminescence violette, puis une thermoluminescence verte à température plus élevée [3] (Ceci est plus caractéristique que le fait bien connu que, si l'on excite puis laisse décliner à la température ordinaire un ZnS(Cu), la bande bleue s'éteint avant la bande verte, car lorsque l'émission des deux bandes est simultanée, il se produit des transferts d'excitation des centres bleus vers les centres verts). Ceci semble prouver que les pièges peu profonds sont voisins des centres violets et les pièges profonds voisins des centres verts.

On ne peut toutefois pas exclure l'existence d'autres pièges répartis au hasard dans le cristal.

(1) Cette idée a déjà été exprimée par F. Urbach (*Cornell Symposium*, 129). Elle revient à considérer que l'électron ayant subi une telle « recapture monomoléculaire » n'a pas réellement quitté le piège, dont la « vie apparente » T se trouve augmentée par rapport à la vie $\tau = p^{-1}$.

(2) P. Pringsheim, *Fluorescence et Phosphorescence*, éd. 1949, 544 et 549.

(3) M. Curie. *Thèse Paris*, 1923, 17.

De même, dans les ZnS(Cu, Mn) les pièges de longue durée seraient produits par l'introduction de l'activateur Cu [1] [2].

B) *A priori*, on peut s'attendre à ce que la recombinaison des électrons excités et des centres soit en première approximation bimoléculaire si les électrons dans la bande sont très nombreux, monomoléculaire s'ils sont peu nombreux devant les électrons piégés. En effet, si l'on admet le modèle plus complexe de superposition des deux mécanismes auquel nous avons été conduits (voir Appendice), on voit que moins les centres vides seront nombreux, plus la partie bimoléculaire sera affaiblie. Observons également que si la bande est presque vide, les électrons quittant les pièges de profondeurs grandes devant kT viendront se répartir dans la partie basse (énergies comprises entre o et kT), tandis que les électrons amenés directement dans la bande par l'excitation ou provenant de pièges de faible profondeur pourront avoir une énergie plus élevée [3] ; et il semble naturel que seuls les électrons suffisamment énergiques se déplacent aisément dans le cristal sans être arrêtés par les défauts de celui-ci.

Ainsi, l'*on peut s'attendre à un mécanisme approximativement bimoléculaire sous l'excitation* [4] *et peut-être aux premiers instants du declin* [5]. Mais dès qu'il s'agit de la *phosphorescence de longue durée*, le nombre d'électrons de la bande devient relativement très restreint et on se trouve dans les conditions d'*un mécanisme plus voisin du type monomoléculaire*.

Notons que si l'existence de la photoconductibilité prouve bien qu'il existe dans la bande des électrons susceptibles de se déplacer à l'intérieur du cristal, et que par suite, nous devons nous attendre à une perturbation bimoléculaire de la loi monomoléculaire (§ 2, 7), ces électrons sont après quelques instants de déclin peu nombreux devant le nombre des niveaux existant dans la bande, donc situés au bas de celle-ci et aisément arrêtés par les défauts du cristal. Ainsi, *a priori*, cette perturbation ne doit pas fausser les traits principaux des distributions de profondeurs de pièges auxquelles nous allons

(1) G. R. Fonda. *Trans. electrochèm. Soc.*, 1945, **87**, 339.

(2) P. Pringsheim, *Fluorescence et Phosphorescence*, éd. 1949, 544 et 549.

(3) D. Curie. *Journ. Phys.*, 1951, **12**, 928.

(4) Il en sera de même en présence de champ électrique, et sous stimulation infrarouge, les électrons de conductibilité étant également alors plus énergiques que pendant le déclin (voir p. 793).

(5) Confirmé expérimentalement par Antonow Romanowsky (voir en particulier un article de W. Lewschin. *Acta Physica Polonica*, 1936 [5], **5**, 310). Il trouve pour un ZnS(Cu) un déclin d'allure bimoléculaire pendant 20.10^{-3} sec. Pour un KCl(Tl) à haute concentration (Tl 2 o/o), fortement excité, ce premier stade bimoléculaire durait près de 10 minutes (P. Pringsheim. *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 132).

parvenir par application de cette loi. Nous verrons du reste *a posteriori* qu'il en est bien ainsi.

4. Recherche de la distribution des vies moyennes des électrons dans les différents pièges. — Le principe en a été donné par Lenard [1] qui, bien entendu, admettait sans discussion la loi (§ 2, 7). La détermination de telles distributions a été faite pour un CaS(Bi) par Kuppenheim [2] et pour un ZnS(Cu) par Saddy [3].

On irradie le corps phosphorescent à saturation ; autrement dit, l'on remplit tous les pièges (voir toutefois l'Appendice). En effet, la méthode exposée ci-dessous conduit à la distribution des pièges *remplis* par l'excitation et nous nous intéressons à la distribution des pièges *présents* dans le corps ; la condition d'excitation à saturation est nécessaire pour que ces deux distributions coïncident [4].

Saddy a suivi par des mesures photométriques le déclin de l'intensité de phosphorescence I qu'il identifie avec la somme d'exponentielles :

$$\text{(1)} \qquad I = \sum_{\tau} \frac{n_{0\tau}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta\tau$$

où $n_{0\tau}.\Delta\tau$ est proportionnel au nombre de pièges de vie moyenne comprise entre τ et $\tau + \Delta\tau$; cette expression représente, en effet, d'une manière approchée l'intégrale (§ 2, 5). Lenard et Kuppenheim déterminent la somme de lumière S restant dans le sulfure au temps t et l'identifient avec :

$$\text{(2)} \qquad S = \sum_{\tau} n_{0\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta\tau \qquad \left(S = \int_t^{\infty} I dt\right)$$

nombre de pièges pleins au temps t.

Les mesures photométriques sont plus précises, tant que l'intensité lumineuse reste supérieure au 1 o/o de l'intensité sous excitation. Mais les mesures de sommes de lumière peuvent être poussées jusqu'à de très grandes durées de déclin et permettent d'étudier la distribution jusqu'à de très grandes valeurs de τ (200 jours dans les expériences de Kuppenheim).

(1) P. Lenard. *Hand. der exper. Phys.*, 1928, Ire partie, 181.
(2) H. Kuppenheim. *Ann. der Phys.*, 1923, **70**, 92 ; P. Lenard. *Loc. cit.*, 188
(3) J. Saddy. *Thèse Paris*, 1946.
(4) On pourrait, dans des études ultérieures, ne pas exciter à saturation ; on obtiendrait ainsi des renseignements sur le remplissage des pièges au cours de l'excitation dans un produit dont on connaîtrait déjà la distribution des pièges.

On procède comme suit : la décomposition en exponentielles de la loi expérimentale de déclin, telle qu'elle est aujourd'hui couramment effectuée en radioactivité ou physique nucléaire (décroissance d'activités, absorption d'un rayonnement β ou γ complexe) [1] ayant donné par exemple :

$$S = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + a_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + \dots \tag{3}$$

on dresse le tableau suivant :

Vies moyennes	Moyennes des τ	$\Delta\tau$	$n_{0\tau}$
0	$\tau_1/2$		
τ_1	$(\tau_1 + \tau_2)/2$	$\Delta\tau_1 = \tau_2/2$	$n_{0\tau_1} = a_1/\Delta\tau_1$
τ_2	$(\tau_2 + \tau_3)/2$	$\Delta\tau_2 = (\tau_3 - \tau_1)/2$	$n_{0\tau_2} = a_2/\Delta\tau_2$

On peut d'ailleurs imaginer d'autres choix des intervalles $\Delta\tau$ (Saddy choisit les $\tau_{i+1} - \tau_i$) mais celui-ci paraît le plus naturel. L'influence de ce choix sur la décomposition obtenue sera d'autant plus faible que celle-ci comportera plus d'exponentielles, c'est-à-dire que les mesures seront nombreuses et précises et la représentation des expériences par la somme (3) plus approchée.

Les distributions $n_{0\tau}(\tau)$ obtenues ne présentent aucun caractère très marqué et s'étendent sur un intervalle considérable de valeurs de τ. Ainsi elles se prêtent mal à une utilisation ultérieure.

5. Passage de la distribution des vies moyennes à celle des profondeurs des pièges. — La relation (§ 2, 1) :

$$\tau^{-1} = s \,.\, e^{-E/kT} \qquad (s = \text{const.}) \tag{1}$$

permet de passer de la distribution $n_{0\tau}$ des vies moyennes à celle n_{0E} des profondeurs ; on écrira :

$$E = kT \log (s\tau) \qquad n_{0E} \,.\, dE = n_{0\tau} \,.\, d\tau \;, \qquad n_{0E} = n_{0\tau} \,.\, \frac{\tau}{kT} \,. \tag{2}$$

Pour obtenir la forme de la distribution $n_{0E}(E)$, *il suffit de représenter le produit* $n_{0\tau} . \tau$ *fonction de* $\log \tau$. Les erreurs sur s, dont la détermination [2] est délicate et peu précise, ne produiront qu'un déplacement d'ensemble de l'échelle des E.

[1] I. Curie. *Les radioéléments naturels*, Paris, Hermann, 1946.
[2] J. T. Randall et M. H. F. Wilkins. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, **184**, 385.

A titre indicatif, lors d'un déclin à température ordinaire, si l'on admet $s = 10^{9,5}.\mathrm{sec}^{-1}$, ce qui est très sensiblement la valeur résultant des expériences de Randall et Wilkins, on a la correspondance :

$\log_{10}\tau$ (sec.) . .	0	1	2	3	4
E (eV). . . .	0,52	0,575	0,63	0,685	0,74

Exemples de telles distributions. — A) Considérons d'abord le produit étudié par J. Saddy : ZnS(Cu), contenant une proportion de 7.10^{-5} de Cu, calciné à 1 100° en présence d'un fondant complexe. L'excitation s'effectuait au Wood, en régime très peu poussé, pour

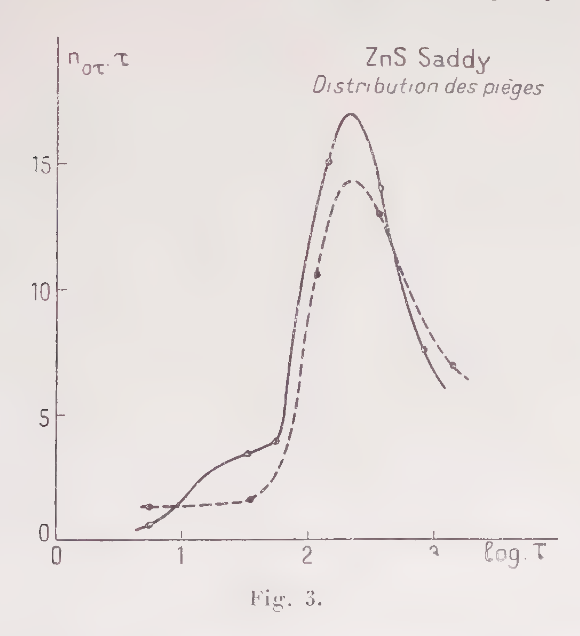


Fig. 3.

éviter la perturbation due à des radiations rouges et infrarouges traversant le verre de Wood ; comme nous le verrons, il en résulte que, même avec excitation de longue durée (un quart d'heure) les pièges peu profonds (vie ⩽ 10 secondes) n'étaient que partiellement remplis, l'excitation n'était réellement à saturation que pour les pièges plus longs (voir Appendice). De la décomposition en exponentielles donnée par cet auteur, on tire la distribution en pointillés sur la figure 3.

Or, il est évidemment possible de donner plusieurs décompositions type (§ 4, 3) différant par le nombre des exponentielles et par leurs exposants et coefficients, représentant toutes convenablement les résultats expérimentaux. Mais il convient que ces diverses décompositions conduisent à la même distribution de pièges [1]. J'ai par suite cherché à représenter les résultats de Saddy par une autre décomposition, obtenue en partant d'une expression differente de l'exponentielle de longue durée, sur le choix de laquelle il existe un certain arbitraire [2].

Celle-ci a fourni la distribution représentée en trait plein sur la même figure.

Nous pouvons considérer que les deux distributions coïncident d'une manière très satisfaisante. On ne pouvait s'attendre à leur coïncidence rigoureuse, car le remplacement de la $\int \ldots d\tau$ par une $\sum \ldots \Delta\tau$ qui est à la base de la méthode n'est nullement rigoureux, les intervalles $\Delta\tau$ utilisés étant du même ordre de grandeur que les vies τ. Mais les deux distributions ont même forme, à savoir celle d'un pic genre Gauss ; dans les deux courbes, le sommet du pic se trouve à la même profondeur 0,65 eV ; enfin dans les deux courbes on voit une déformation du côté des faibles profondeurs, que l'on peut attribuer à un second pic formé par les pièges de vie de l'ordre de la dizaine de secondes, lesquels ne sont que partiellement remplis.

B) Pour tester la méthode dans le cas de produits présentant des distributions plus compliquées que le précédent, j'ai ensuite examiné une wurtzite dont le déclin avait été étudié par A. Guntz [3], qui cherchait à le représenter par la formule de Becquerel :

$$I^m(t + c) = K. \tag{1}$$

Cette formule ne groupait pas convenablement les résultats obtenus, mais l'auteur en rendait compte dans la limite des erreurs expérimentales avec deux formules type (1), l'une valable pendant les 30 premières secondes du déclin, l'autre par la suite.

(1) Il existe ici une différence essentielle avec les décompositions en exponentielles évoquées ci-dessus à propos du déclin d'un mélange d'activités ; dans ce dernier cas, les exposants des exponentielles sont les vies moyennes des corps composants, elles ont un sens réel, divers expérimentateurs doivent trouver les mêmes exponentielles, d'ailleurs généralement peu nombreuses ; ici les exponentielles constituent un intermédiaire de calcul, seule la distribution de pièges en résultant a un sens.

(2) La recherche d'une convergence des distributions calculées à partir de décompositions à nombre de termes de plus en plus grand fournirait un argument supplémentaire en faveur de la validité de la distribution.

(3) A. Guntz. *Annales de Chimie*, juillet 1925, 20.

Parmi tous les sulfures étudiés par Guntz, cette wurtzite se caractérisait par une différence considérable entre les valeurs de c et K pour les deux périodes de la décroissance. Ainsi, quoique la formule de Becquerel ne s'interprète pas théoriquement, on peut penser que pour ce sulfure la superposition de deux processus de phosphorescence suggérée par la nécessité d'introduire successivement deux formules (1) existe réellement.

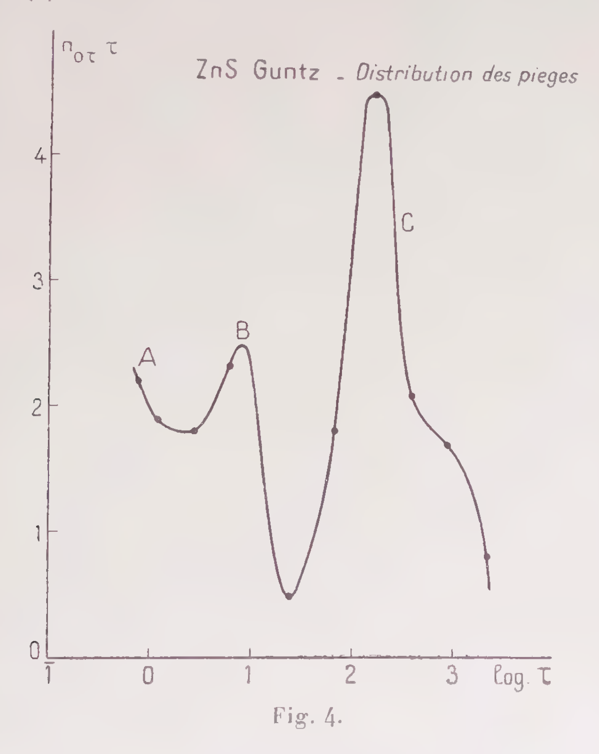


Fig. 4.

La distribution des pièges obtenue (fig. 4) présente deux groupes très nettement séparés, l'un de vie inferieure à 30 secondes, l'autre de vie plus grande. Nous voyons ainsi quelle etait la raison profonde de l'existence des deux processus admise par Guntz.

Chacun des deux groupes peut à son tour être résolu en deux pics genre Gauss.

C) Cherchons maintenant la répartition des pièges présents dans le CaS(Bi) « normal » étudié par Kuppenheim.

L'étude du déclin à 20° C nous fournit la distribution représentée figure 5, A, laquelle est excessivement complexe et resoluble en une demi-douzaine de pics d'allure gaussienne. Dans ces conditions on

peut se demander si cette décomposition en pics a un sens réel ; s'il en est ainsi, on a décelé une véritable *structure fine* de la distribution.

Observons d'abord que s'il est permis pour l'instant de douter de l'existence des divers pics pris séparément, on voit apparaître deux groupes principaux de pièges (ensembles des pics très longs A, B, C et des pics courts D, E, F) bien distincts ; cette décomposition en deux groupes semble résulter du fait que ce CaS(Bi) présente une

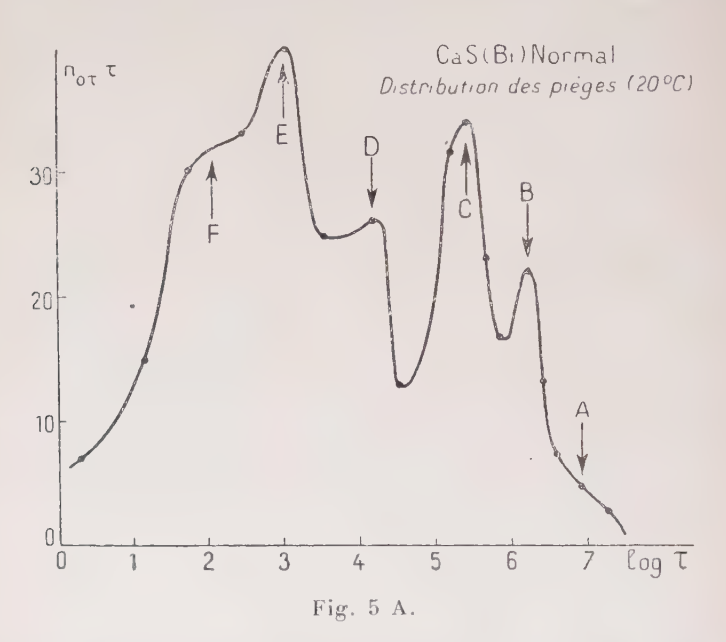


Fig. 5 A.

phosphorescence visible durant quelques heures très accentuée (groupe court) et possède par ailleurs des pièges très longs car, soit en attendant plusieurs mois à température ordinaire comme Kuppenheim, soit en chauffant à 140° pendant une heure (voir deuxième partie), on ne parvient pas à les vider complètement. Nous allons d'ailleurs (§ 6) retrouver l'existence de ces deux groupes par la méthode de la « courbe de thermoluminescence ».

Kuppenheim a étudié le déclin du même CaS(Bi) à deux autres températures, 50° et 155° C, pour lesquelles il donne également une répartition des vies moyennes dans les pièges [1]. La répartition des vies moyennes dépend de la température à laquelle a lieu le déclin ;

[1] P. Lenard. *Hand. der Phys.*, 189.

nous en avons déduit celle des profondeurs, qui ne doit pas en dépendre.

On obtient ainsi les distributions B et C de la figure 5. Elles sont définies avec une précision bien moindre que celle résultant des mesures à 20° C, les mesures étant évidemment plus délicates à une

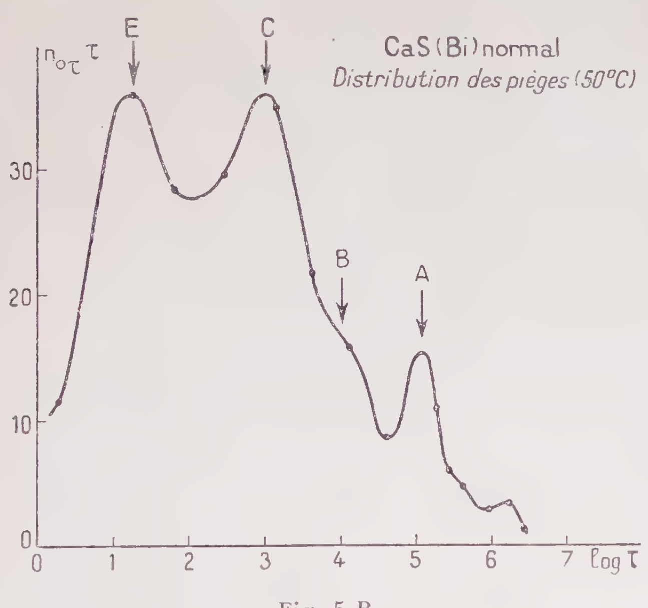


Fig. 5 B.

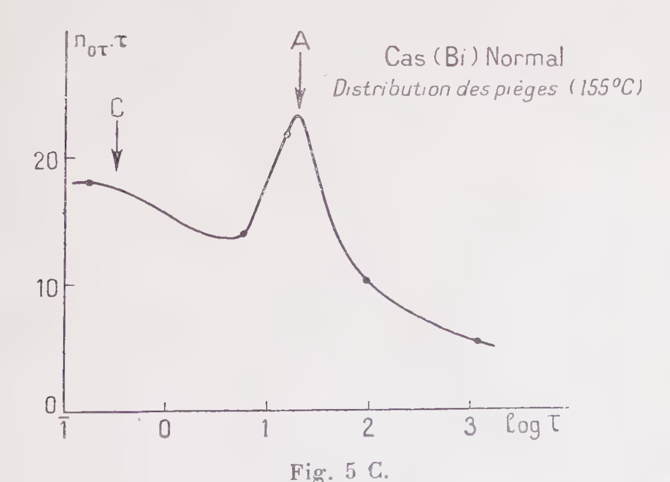


Fig. 5 C.

température différente de la température ordinaire. D'autre part, à mesure que la température croît, la vie dans les pièges d'une profondeur donnée décroît et le groupe court (D, E, F) passe pour 50° dans la région des pièges courts qui ne sont que partiellement remplis lors de l'excitation (il apparaît par suite relativement moins important par rapport au groupe long ABC à 50° qu'à 20°) et pour 155° prend une vie trop courte pour être mise en évidence par les mesures de Kuppenheim (il est alors à gauche de la partie figurée de la distribution). Au contraire, le pic A se détache de plus en plus nettement.

Mais, malgré les déformations ainsi expliquées, on reconnaît à travers les trois courbes les divers pics A, B, C, E. La réalité de leur existence paraît ainsi prouvée.

Nous allons, pour plus de sûreté, examiner si la *variation de la vie τ avec la température T* à laquelle s'effectue le déclin a bien lieu suivant la formule admise (§ 2, 1), soit, numériquement :

$$(2) \qquad \log_{10} \tau = \frac{E^{eV}}{0{,}058} \cdot \frac{1}{x} - \log_{10} s. \qquad (x = T/293)$$

Prenant pour vies τ celles qui correspondent aux sommets des pics repérés sur les graphiques figure 5, nous obtenons la figure 6 qui montre que les correspondances que nous avons admises entre les pics sont compatibles avec la loi linéaire (2) ; toutefois, nous trouvons log s de l'ordre de 10 à 10,5, ce qui est un peu plus grand que la valeur résultant des expériences de Randall et Wilkins, $9{,}5 \pm 1$, qui, d'ailleurs, opéraient sur un ZnS et non un CaS [1].

Nous avons là une vérification directe de la loi (4). Cependant cette justification, reposant sur l'étude du déclin à 3 températures différentes seulement, est insuffisante. Il faudrait suivre le déclin à des intervalles de température beaucoup plus étroits, par exemple 10° ; il serait d'ailleurs beaucoup plus aisé de suivre chaque pic sur les diverses distributions obtenues.

Notons cependant que la *méthode de décomposition du déclin en exponentielles*, aboutissant à la séparation des divers pics, *permet seule la vérification directe de la loi fondamentale* $\tau = s^{-1} \exp. (E/kT)$ [2].

[1] Nous avons toutefois une indication en faveur d'une légère diminution de s quand la profondeur du piège croît.

[2] Nous devons citer à ce propos le travail bien connu de Bünger et Flechsig (W. Bünger et W. Flechsig. *Zeits. Phys.*, 1931, **67**, 42). Pour certains cristaux de KCl(Tl), ils avaient un début de declin ($t < 160$ sec.) exponentiel :

$$S = S_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \text{const.}$$

la variation de τ entre 20° C et 80° C étant donnée par (2), avec $s = 2{,}9 . 10^9$ sec^{-1}. Il est certain que, pour ces cristaux, en plus de pièges

La méthode des « courbes de thermoluminescence », de Randall et Wilkins, sur laquelle nous reviendrons, est fondée sur la validité de cette loi, mais par sa nature même (variation de température au cours de la mesure) ne peut en apporter une vérification.

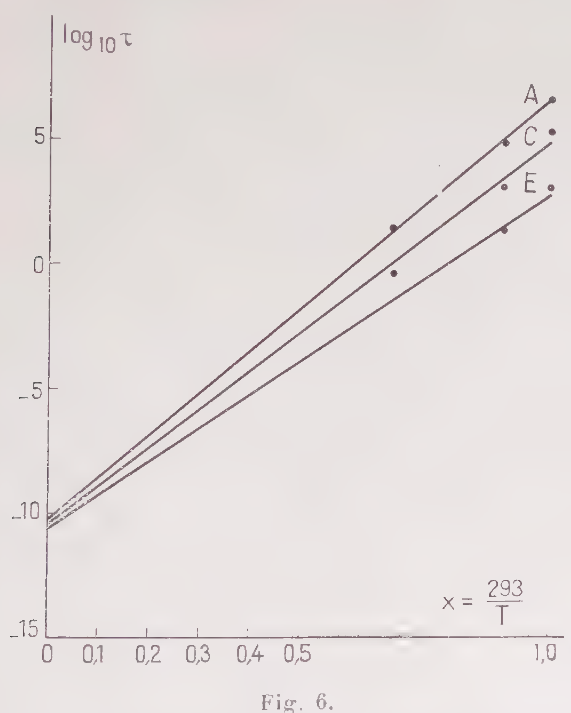


Fig. 6.

Remarques. — Examinons maintenant deux objections relatives à la valeur des distributions de pièges auxquelles nous sommes parvenus :

1° Il est bien connu (1) que toute loi expérimentale de déclin pourra être représentée par une somme d'exponentielles, même si le méca-

beaucoup plus longs, il y avait un groupe très aigu de pièges de vies très voisines τ. C'est ce fait qui avait permis à ces auteurs leur vérification.

Remarquons que Bünger et Flechsig distinguaient les « bons » cristaux (qui vérifiaient leur formule) et les « mauvais » cristaux (qui ne la vérifiaient pas), les « mauvais » étant considérablement plus nombreux. Les « mauvais » étaient probablement des cristaux (ou ensembles de cristaux) dans lesquels les pièges de vies voisines de τ constituaient un ensemble plus étalé.

(1) F. Urbach. *Cornell Symposium*, 121 ; J. T. Randall et M. H. Wilkins, *Loc. cit.*, 392 ; W. W. Antonow-Romanowski, *Journ. Phys. U. R. S. S.*, 1942, **6**, 120.

nisme n'est nullement monomoléculaire, et en particulier s'il est bimoléculaire (1). Mais l'interprétation des coefficients de cette somme en fonction de la répartition des pièges implique le type monomoléculaire. Si ce n'est pas le cas, la répartition trouvée n'aura pas de sens.

Précisons d'abord cette objection : pour trouver effectivement la distribution de pièges entraînant dans l'hypothèse monomoléculaire telle loi de déclin dont la forme analytique aura été choisie à l'avance, il suffit de consulter une table de transformées de Laplace; on remarque, en effet, l'analogie de la formule donnant alors la somme de lumière :

$$S(t) = \int_0^\infty n_{0\tau} e^{-t/\tau} d\tau$$

avec (si $x = 1/\tau$) :

$$F(t) = \int_0 f(x) e^{-tx} dx$$

qui est la définition de l'image $F(t)$ de la fonction originale $f(x)$.

Ainsi, sachant que l'original de $1/t + t_0$ est exp. $(-t_0 x)$, on voit que la loi de déclin obtenue en mécanisme bimoléculaire pour un sulfure renfermant une seule profondeur de pièges :

(3) $$S(t) = \text{const.}/(t + t_0)$$

résulte aussi en mécanisme monomoléculaire de la distribution formant un pic unique dissymétrique :

(4) $$n_{0\tau} = \frac{\text{const.}}{\tau^2} e^{-\frac{t_0}{\tau}}.$$

Mais l'existence de plusieurs pics dans les répartitions auxquelles nous sommes parvenus, pics que nous retrouvons pour diverses températures de déclin ou en utilisant d'autres méthodes de détermination de ces répartitions, suffit à réfuter pratiquement ce genre d'objections.

Notons d'ailleurs que si en particulier l'apparence hyperbolique (3) du déclin s'obtenait en mécanisme monomoléculaire à une certaine température T, cette coïncidence ne s'observerait à aucune autre température, la distribution des vies dans les pièges n'étant plus (4).

2° Lors du passage de la distribution des τ à celle des E, on utilise la loi $\tau = s^{-1}$ exp. (E/kT), où s est en réalité (§ 2) une fonction de T

(1) Analytiquement, la condition $\tau > 0$ entraîne toute une série de propriétés de la fonction (§ 2, 5) et de ses dérivées. Mais en pratique, il suffira que la fonction $I(t)$ ou $S(t)$ soit positive, constamment décroissante et tendant vers zéro pour conduire par la méthode indiquée ci-dessus à une distribution de pièges. C'est à l'expérience de confirmer celle-ci.

et de E plus lentement variable que l'exponentielle. L'hypothèse $s = \text{const.}$ nous fait aboutir à une distribution différente de la réalité.

Mais il est aisé de voir — nous avons examiné comme exemple le cas particulièrement simple où s serait inversement proportionnelle à E (en accord qualitatif avec l'indication p. 766, note 1) — que la déformation ainsi produite est de quelques o/o sur les ordonnées, donc négligeable et certainement incapable de faire apparaître deux pics là où il n'y en a qu'un seul.

6. Justification des distributions de pièges résultant de l'interprétation monomoléculaire des courbes expérimentales de déclin de la phosphorescence par recoupement avec la methode des « courbes de thermoluminescence ». — A) PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Les premières « courbes de thermoluminescence » avec déduction de profondeurs de pièges semblent être dues à Urbach (1); Randall et Wilkins en ont donné une théorie simple et ont appliqué systématiquement la méthode à de très nombreux corps phosphorescents (2).

On excite le corps phosphorescent à une température T_0 assez basse pour que les pièges ne se vident pas. On réchauffe le corps à une *vitesse* β *aussi constante que possible.* Les pièges se vident, en commençant par les moins profonds; à chaque température T, ceux dont la vie $\tau = s^{-1} \exp. (E/kT)$ est de l'ordre d'une seconde ou fraction de seconde sont principalement responsables de la thermoluminescence observée. S'il n'y a qu'une seule profondeur de pièges ou si la distribution est régulière (pic unique ou pics peu séparés), l'intensité I de thermoluminescence, nulle pour $T = T_0$, croît avec T, passe par un maximum (glow peak) pour la *température de thermoluminescence* $T^{\times}$ (glow temperature) et décroît pour s'annuler quand les pièges sont vidés. Si la distribution comprend plusieurs pics importants nettement distincts, on observera plusieurs « glow peaks », en principe autant qu'il y a de pics.

Il convient essentiellement :

— d'exciter à une température assez basse pour que les pièges auxquels on s'intéresse ne se vident pas. Souvent la température T_0 est un peu supérieure à celle de l'air liquide;

— de ne pas chauffer trop vite le corps, sans quoi on mélange les maxima de I produits par les divers pics; de deux pics voisins, en effet, il convient que le moins profond ait eu le temps de se vider presque totalement avant que le plus profond commence à produire une émission notable. Mais, si on chauffe trop lentement, l'émission

(1) F. URBACH. *Wiener Ber.*, 1930 (II A), **139**, 363. Voir aussi *Cornell Symposium*, 122-127.

(2) J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 372-375.

observée à chaque instant devient très faible : on vide toujours le même nombre de pièges, mais en un temps d'autant plus long que le chauffage est plus lent. Pratiquement, la vitesse de chauffe est de l'ordre du degré par seconde ;

— de ne pas avoir affaire à un corps présentant des pièges si profonds que, pour qu'ils aient une vie de l'ordre de la seconde, il faudrait chauffer à une température telle que toute phosphorescence y disparaisse non à cause du vidage des pièges, mais à cause des phénomènes d'extinction qui se produisent alors [150° pour ZnS(Cu), 200° pour CaS(Bi)].

Le calcul de Randall et Wilkins confirme que $T^{\times}$ est voisine de la température pour laquelle $\tau = 1$ seconde :

$$s e^{-E/kT^{\times}} \simeq 1 \qquad (1)$$

$$E = kT^{\times} \log s[1 + \varepsilon(s, \beta)]. \qquad (\varepsilon < 1) \qquad (2)$$

Ainsi, *la profondeur* E *du piège est proportionnelle à la « température de thermoluminescence »* $T^{\times}$. Urbach indique la formule numérique approximative [1] :

$$E^{eV} \simeq \frac{T^{\times}}{500}. \qquad (3)$$

B) Appareillage. — L'appareil que j'ai utilisé (fig. 7) a la forme générale d'un Dewar allongé. Le corps est en maillechort d'épaisseur 4/10 de millimètre. Le sulfure phosphorescent est placé sur la pastille P, de 15 mm. de diamètre, en cuivre rouge étamé, soudée par son pourtour dans la paroi intérieure du Dewar. Il est étalé en couche mince (1/10 mm.) et collé à l'alcool sans utilisation de vernis. La paroi extérieure du Dewar, interrompue en regard de la pastille, porte une glace G à travers laquelle on peut, soit exciter le sulfure, soit étudier son émission. La température du sulfure est déterminée au moyen d'un couple C cuivre-constantan soudé au centre de la pastille P, et relié à un galvanomètre mural shunté par une résistance très faible. Le chauffage est obtenu au moyen de la bougie chauffante B à fil de nichrome nu, placée au fond du Dewar, dont l'alimentation est réglable par un rhéostat.

Pour que le chauffage soit effectivement à vitesse constante, il faut que la bougie soit portée au rouge vif de façon que la différence de température entre bougie et sulfure varie relativement peu au cours de la mesure. C'est pourquoi la bougie est placée loin du sulfure et

[1] Le coefficient ε, de l'ordre de 1/10, dépend de la vitesse de chauffe β ; si β est multiplié par 5 (autour de $\beta = 1°$/sec.), $T^{\times}$ croît de 20° (autour de $T^{\times} = 300°$ K). Donc influence faible, mais si l'on a à comparer diverses expériences il vaut mieux les effectuer toutes dans des conditions identiques.

le corps de l'appareil est en maillechort, mauvais conducteur thermique. Dans ces conditions, une faible action sur le rhéostat suffit pour maintenir une vitesse de chauffe pratiquement constante entre — 100° et + 150°, la montée s'effectuant en 2 minutes environ.

L'utilisation d'un vase à double paroi a pour but d'éviter les condensations de givre sur le sulfure lors du refroidissement initial. L'humidité était absorbée par P_2O_5 et le vide n'était pas nécessaire. Le givrage de la glace G à l'extérieur était évité par un large lavage préalable à l'alcool.

On procède comme suit : on verse lentement de l'air liquide au fond du vase. On excite à saturation à la lumière de Wood, en ayant soin, d'interposer une cuve à SO_4Cu pour éliminer les radiations rouges et infra-rouges. Le sulfure est très lumineux sous excitation. Après fin de l'excitation, il reste une phosphorescence visible même à la température de l'air liquide, mais très faible devant la thermoluminescence que l'on observe ensuite.

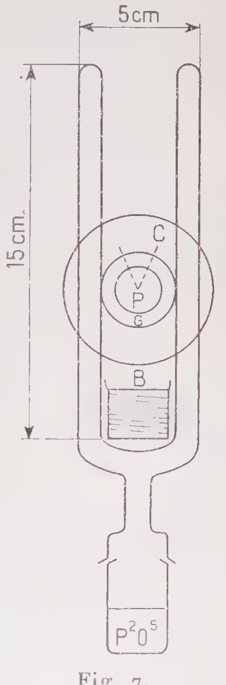


Fig. 7.

Pour étudier celle-ci, on place devant la pastille de sulfure, dès la fin de l'excitation, une pile photo-électrique Fe-Se qui, reliée à un galvanomètre Zernicke à haute sensibilité, suffit à donner une mesure simple et précise de l'intensité lumineuse émise. Lorsque tout l'air liquide s'est évaporé, on introduit dans l'appareil la bougie chauffante, qui, allumée environ 1/4 d'heure auparavant, a pris son régime normal. Un opérateur note alors, toutes les 5 secondes environ, l'indication du galvanomètre Zernicke, un second opérateur note de même les indications du couple thermoélectrique. Les mesures s'effectuent évidemment dans l'obscurité.

Dans un certain nombre de mesures, nous ne nous sommes intéressés qu'aux pièges dont la vie à la température ordinaire est très supérieure à la seconde. Les températures de thermoluminescence correspondant à ces pics étant évidemment supérieures à la température ordinaire, il suffisait d'exciter à température de la salle.

C) Résultats. — *a*) On a d'abord repris le ZnS(Cu) de Saddy. L'étude du déclin nous a conduits à lui attribuer une distribution de pièges formée, pour sa partie profonde, de deux pics très rapprochés. Nous pouvons nous attendre à ce que la méthode de thermoluminescence ne puisse pas les séparer et nous donne un « glow peak » unique.

C'était l'un des cas où il suffisait d'exciter à température ordinaire comme expliqué ci-dessus. On attendait un temps t suffisant pour que le déclin naturel de la phosphorescence soit devenu très lent, introduisait alors la bougie chauffante dans l'appareil et traçait la courbe de thermoluminescence (¹).

On observe sur la figure 8 que le bord gauche du « glow peak » s'affaisse rapidement quand t croît, le bord droit se déformant peu.

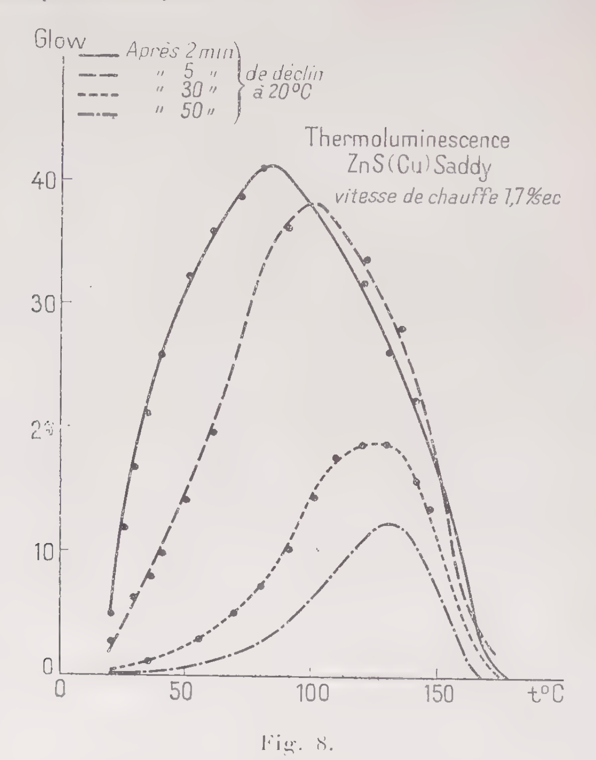


Fig. 8.

Ceci montre que le peak est dû à l'existence d'une *distribution* de pièges, et pas à une profondeur unique de pièges. En effet, la partie gauche du peak est due à la sortie des électrons des pièges les moins profonds de la distribution, qui se vident notablement même à température ordinaire si le temps t est assez grand. En tous cas, quel que soit t, il n'y a qu'un seul maximum de I.

Cependant, la concavité de la courbe $t = 2$ minutes, en sens inverse

(¹) L'intensité de thermoluminescence I est donnée en unités arbitraires qui sont les centimètres d'élongation du spot de Zernicke.

de celle des autres courbes, suggère l'existence du pic de Gauss à vie courte (vidé en 5 min.). Mais nous croyons qu'il est prudent de s'abstenir de toute discussion approfondie sur la forme des courbes de thermoluminescence.

b) Nous avons ensuite étudié le ZnS(Cu) de Guntz, dont il a bien voulu nous donner un échantillon. Nous avions attribué à ce sulfure deux groupes de pièges (voir fig. 4), l'un C complexe, de vie à température ordinaire de l'ordre de quelques minutes ou dizaines de minutes, l'autre B de vie de l'ordre des secondes ; de plus, on avait une indication en faveur de l'existence d'un troisième groupe A à vie encore plus courte (relèvement de l'extrême bord gauche de la distribution), trop courte pour être décelée par des mesures photométriques de déclin.

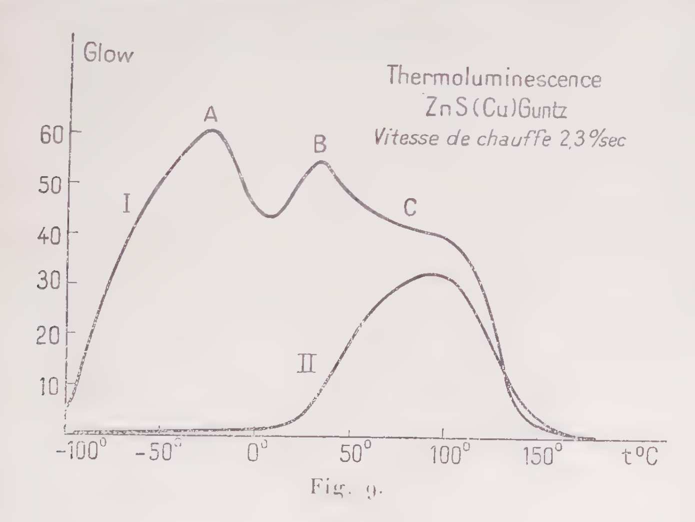


Fig. 9.

Cette fois nous avons donc tracé la courbe de thermoluminescence à partir de la température de l'air liquide, pour obtenir la totalité de la distribution des pièges (fig. 9).

La courbe I est obtenue avec une excitation dans l'air liquide. Les maxima A, B et le plateau C confirment l'existence des trois groupes ci-dessus. La courbe II est obtenue en excitant et laissant décliner 5 minutes à la température ordinaire, puis refroidissant brusquement le sulfure avec l'air liquide et traçant alors la courbe de thermoluminescence. On constate qu'en ces 5 minutes A a disparu, B est très atténué et C se confirme ; on justifie ainsi la correspondance entre les « glow peaks » A, B et C et les pics de la distribution de pièges désignés par les mêmes lettres.

c) Pour le CaS(Bi) « normal », comme pour le sulfure Saddy, il suffisait de tracer la courbe de thermoluminescence à partir de la température ordinaire. Nous avons d'abord utilisé la même vitesse de chauffe assez grande (1°7/sec.) ; on a ainsi trouvé la courbe I, ne présentant qu'un seul « glow peak » dont toutefois la base du côté des grandes températures était nettement élargie. Appliquant une

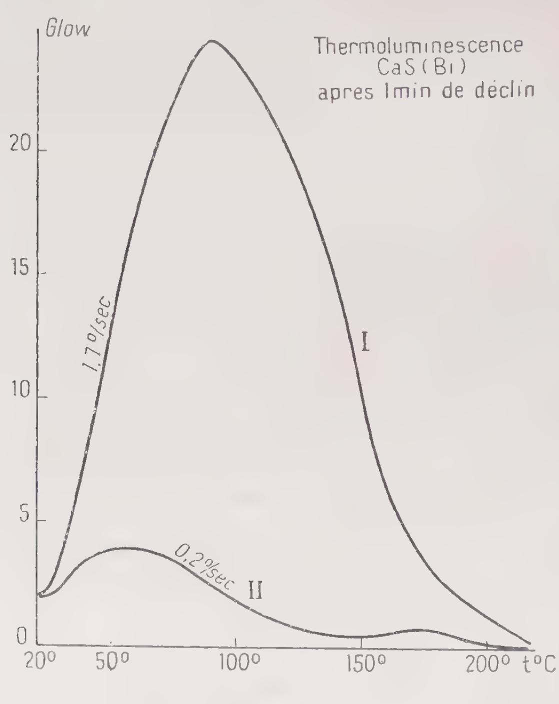


Fig. 10.

remarque faite plus haut (§ 6, A) nous avons repris l'expérience avec une vitesse de chauffe beaucoup plus faible (0°2/sec.) ; on a ainsi obtenu la courbe II, présentant deux maxima bien distincts, l'un (entre 50° et 100°), important et assez étalé, dû probablement à une distribution de pièges déjà complexe, l'autre (vers 170°) moins important. A cette température l'extinction de la phosphorescence est probablement déjà notable, de sorte que la partie correspondante de la distribution des pièges est plus importante relativement à la précédente que le ferait penser la comparaison des aires des deux « glow peaks » (fig. 10).

D) CONCLUSION. — Nous trouvons ainsi que *les deux méthodes conduisent à attribuer aux distributions de pièges les mêmes caractères essentiels.* Mais nous pouvons observer :

— que pour l'étude de la partie peu profonde ($T^\times < 0°$ C) de la distribution, il est certainement plus commode de tracer la courbe de thermoluminescence que de décomposer le déclin (à basse température ou étudié à l'oscillographe). Toutefois, il conviendrait d'examiner si l'étude oscillographique du déclin est assez précise pour donner des renseignements réellement intéressants sur la répartition des pièges ;

— pour la partie intermédiaire ($T^\times \sim 50°$ à 100° C), la méthode de thermoluminescence à partir de la température de l'air liquide n'est pas recommandable ; en effet, le vidage des pièges courts donne un « glow peak » considérable sur le bord duquel le « glow peak » correspondant aux pièges plus longs apparaît seulement comme une petite perturbation (voir surtout C sur la figure 9). Mais on peut utiliser la méthode de thermoluminescence après excitation et déclin à la température ordinaire. Toutefois, c'est pour ces pièges que l'étude photométrique du déclin réussit le mieux et elle donne une méthode plus longue à appliquer, mais plus précise, d'étude de la distribution ;

— enfin pour les pièges très profonds, la méthode d'étude du déclin, soit à température ordinaire, soit à température un peu plus élevée ($\sim 50°$), en particulier par mesure de la somme de lumière restante comme Lenard, nous paraît s'imposer.

7. Existence d'une perturbation aux distributions de Gauss, attribuée à la recapture électronique. — Les distributions de profondeurs de pièges auxquelles nous sommes parvenus sont toutes résolubles en deux ou plusieurs pics à peu près symétriques, dont l'allure rappelle celle des pics de Gauss.

Nous sommes ainsi amenés, pour confronter avec l'expérience, à rechercher la loi de déclin déduite de la formule, rigoureuse en théorie monomoléculaire :

$$(1) \qquad I = C \int_0^\infty \frac{n_{0\tau}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \qquad (C = \text{const.})$$

lorsque :

$$(2) \qquad n_{0E} = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(E-E_0)^2/2\sigma}$$

(pic situé autour de la profondeur E_0 et de largeur 2σ mesurée à la hauteur du point d'inflexion). On n'obtient pas d'expression intégrée de I ; mais, en appelant τ_0 la vie correspondant à E_0 et posant :

$$(3) \qquad x = \frac{t}{\tau_0} \qquad y = \frac{kT}{\sigma\sqrt{2}} \qquad z = \frac{E - E_0}{kT} = \log\frac{\tau}{\tau_0}$$

on parvient à l'expression :

$$(4) \qquad I = \text{const.} \int_0 \exp.\left[-y^2z^2 - z - xe^{-z}\right]dz.$$

Il existe des tables, calculées par des méthodes d'approximation numérique, de l'intégrale contenue dans (4) considérée comme fonction $f(x, y)$ [1].

Si la distribution résulte de la superposition de plusieurs pics de Gauss, I est la somme de plusieurs expressions type (4). Mais à la fin du déclin, un seul de ces pics doit pratiquement intervenir ; d'après (3) et (4), les courbes log I (log t) et l'une des courbes log f (log x) pour une certaine valeur du paramètre y doivent alors être superposables.

La figure 11 donne le réseau des courbes log f (log x) et la courbe log I (log t) pour le sulfure étudié par Saddy, choisi en raison de la simplicité relative de sa distribution, qui présente (voir fig. 3) un pic très prépondérant, pour lequel τ_0 est de l'ordre de 300 secondes. On constate que la courbe expérimentale de déclin et la courbe théorique de Jahnke et Emde obtenue pour $\tau_0 \sim 300$ secondes, $y \sim 0{,}5$, se superposent convenablement sur ces axes logarithmiques (sauf pour les faibles valeurs de t, où I est relativement plus grand par rapport à f, ce qui s'explique qualitativement par l'existence du deuxième pic adjacent au principal du côté des vies courtes, aperçu sur la figure 3). Mais on ne réussit pas à assujettir τ_0 et y de manière à obtenir la coïncidence exacte des valeurs de I et de $f \times$ const. : l'emploi des courbes logarithmiques a masqué de légers désaccords entre expérience et formule théorique.

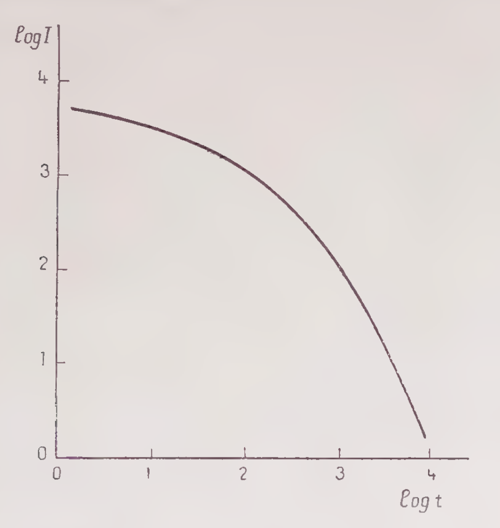
En conclusion, l'*hypothèse des pics de Gauss* permet de décrire convenablement le déclin en première approximation : mais on ne parvient pas à en obtenir une description exacte. Il semble que les pics qui nous sont apparus comme de Gauss sont en réalité fortement déformés à leur base.

On ne saurait, après toutes les justifications données ci-dessus, nier l'existence des pics, du moins des plus nettement marqués. Mais il paraît naturel d'admettre que le mécanisme monomoléculaire n'est qu'une première approximation et qu'il est perturbé par un phénomène bimoléculaire (voir à ce propos paragraphe 5). Dans ces conditions, l'existence et la position des pics restent déterminées d'une manière satisfaisante, mais il convient de ne pas s'attacher à l'étude poussée de leur forme ou de leur aire (pouvant donner en principe une mesure de leur importance relative).

Cette perturbation implique l'existence du *repiégeage*, qui augmente à la fois la durée moyenne de vie d'un électron dans un piège et la dispersion de ces durées de vie, expliquant ainsi l'élargissement

(1) E. Jahnke et F. Emde. *Funktionentafeln*, 38-39.

constaté de la base de ces pics. Mais il ne faut pas considérer cet élargissement comme une *preuve* certaine du repiégeage : on pourrait simplement supposer que les pics ont une forme très nettement



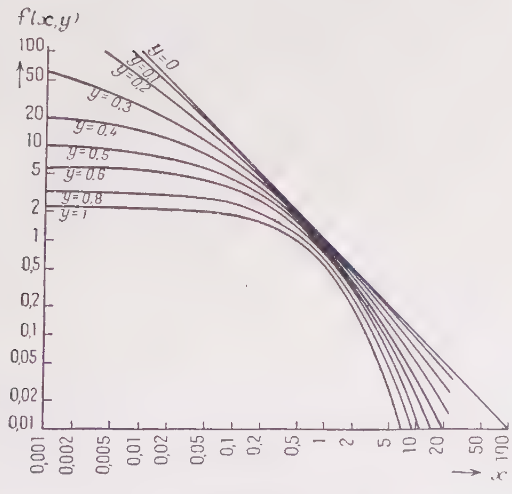


Fig. 11.

différente de celle de Gauss, ce qui nous apparaît assez difficile à admettre (voir ci-dessous).

Nous donnerons des preuves formelles de l'existence du repiégeage dans la seconde partie.

8. Interprétation des pics et conclusion. — La première question qui se pose pour l'interprétation des pics de la distribution est la suivante : s'agit-il d'une fluctuation de la profondeur des pièges autour d'une valeur moyenne (la profondeur étant assimilée, comme au paragraphe 2, à la profondeur d'un puits de potentiel), ou tous les pièges d'un même pic sont-ils en réalité identiques, et s'agit-il d'une variation de la position du niveau initial de l'électron dans le piège supposé renfermant une infinité de niveaux ?

Dans le premier cas, il est naturel de supposer que les pics sont de Gauss, comme nous avons cru pouvoir le faire ; dans le second, il n'y a aucune raison de leur attribuer cette forme, qui dépend de la densité des niveaux supposés dans le piège et de la probabilité d'occupation de ces divers niveaux ; il serait alors possible, pour certaines répartitions de ces niveaux, qu'ils aient une allure analogue, mais ce serait hautement improbable.

Comme on l'a vu, les formes des pics semblent bien de Gauss, sauf à leur base. De plus, en faveur de la première hypothèse, il nous semble que l'on peut donner une grande importance à la diversité des résultats des expériences de Bünger et Flechsig (page 18, note 2) et d'autres auteurs (E. Wasser, P. Pringsheim, W. W. Antonow-Romanovsky) sur l'importante classe des halogénures alcalins du type KCl:Tl). Si tous les pièges étaient identiques avec fluctuation du niveau initial, il ne devrait pas exister simultanément des « bons » et des « mauvais » cristaux. Ces expériences nous font supposer que certains cristaux, d'une structure plus régulière que d'autres, présenteraient une fluctuation plus faible de la position des pièges par rapport aux niveaux excités à vie courte, c'est-à-dire de leur profondeur.

La connaissance de la distribution de pièges est nécessaire pour caractériser avec précision toute substance phosphorescente [1]. Cette distribution doit dépendre de la constitution du corps phosphorescent (structure cristalline, nature et concentration des constituants et du luminogène) et du mode de préparation (calcination, fondant).

(1) Il convient cependant d'observer que le remplissage des divers pics peut varier avec le mode d'excitation. D'une manière générale, à température très basse, les pièges profonds seront en général incomplètement remplis par suite de la capture des électrons par les pièges peu profonds, dans lesquels ils restent emprisonnés à ces températures ; tandis qu'à température élevée, seuls les pièges profonds sont remplis, les autres se vidant déjà en cours d'excitation (cf. expériences de G. F. J. Garlick et D. E. Mason. *Journ. Electrochem. Soc. U. S. A.*, 1949, **96**, 105).

Nous supposons, d'autre part, qu'en excitation α les électrons de phosphorescence parviennent plus facilement dans les pièges de certains des pics profonds (p. 798) tandis qu'avec l'excitation *m* de Lenard les pièges profonds resteraient vides et les pics correspondants absents de la distribution trouvée. Des expériences sont en cours afin de préciser ces points.

L'étude systématique de l'influence de ces différents facteurs constitue un travail considérable. Du moins, est-on parvenu maintenant à préparer des « phosphores » dans des conditions rigoureusement reproductibles, condition nécessaire pour permettre les travaux en question.

Garlick (1) donne le résultat de telles études systématiques, mais ne portant encore que sur un petit nombre d'échantillons et obtenus seulement par le moyen de la glow curve. Laissant de côté ceux relatifs à des corps à constituants complexes (ZnS + CdS) ou à activateurs multiples, bornons-nous à exposer les résultats sur ZnS. Il trouve que le glow peak correspondant à la wurtzite s'étend plus loin que celui dû à la blende et que, par suite, la forme wurtzite favorise les pièges profonds. Nous verrons au cours de la deuxième partie qu'effectivement, la phosphorescence visible d'un échantillon de wurtzite a été trouvée plus durable que celle de l'échantillon de blende utilisé, mais que la blende comprenait en outre un groupe de pièges plus profonds, que n'avait pu mettre en évidence (2) la méthode de thermoluminescence à partir de la température de l'air liquide utilisée par Garlick.

D'autre part, il constate que la glow curve d'un ZnS dans lequel on a incorporé Cu, s'étend plus loin et présente plusieurs pics alors que celle du même ZnS « pur » ne présente qu'un seul de ces pics (le pic bleu peu profond). Cela laisse supposer que ce pic est lié aux défauts du ZnS et les autres pièges à l'activateur et probablement aux centres (cf. § 3).

Relativement à l'influence du mode de préparation, signalons que le ZnS de base du produit utilisé par Saddy est préparé par action de H_2S sur de l'hydrate de Zn en solution ammoniacale suivant une méthode classique, tandis que celui de Guntz, dont la distribution de pièges semble plus compliquée, est préparé par action de l'hyposulfite de soude sur du sulfate de zinc (3), suivant une réaction dont le mécanisme est plus complexe et s'effectue en deux étapes, avec formation intermédiaire d'un bisulfure (4). Rappelons enfin que la distribution relative au CaS(Bi) normal, corps extrêmement complexe (5),

(1) G. F. J. Garlick. *Cornell Symposium*, 107-111. Voir aussi la communication de W. Hoogenstraaten au Congrès de Mosbach, faite depuis la rédaction de ce travail (juillet 1951).

(2) Cf. conclusion, paragraphe 6.

(3) A. Guntz. *Comptes rendus*, 1948, **226**, 80.

(4) E. Grillot. *Comptes rendus*, 1950, **230**, 543.

(5) Le CaS « normal » contient également CaO, CO_3Ca, SO_4Ca. Lenard et Kuppenheim ont montré (cf. P. Pringsheim. *Fluorescence et Phosphorescence*, 1949, 591-592) que la somme de lumière S restante au bout d'une minute environ est sensiblement indépendante de la concentration en luminogène, ce qui laisse supposer que dans le CaS(Bi) les pièges profonds sont liés au produit de base, les pièges peu profonds au Bi.

présente de nombreux pics. *Il y aurait donc des pics liés à l'activateur et d'autres aux constituants du produit de base.*

En conclusion, il est possible, étant donné un corps phosphorescent quelconque, de le caractériser par l'ensemble de sa distribution de pièges, ce qui a un intérêt pratique immédiat et est, d'autre part, une condition indispensable préalable aux études systématiques envisagées. Alors seulement on pourra répondre exactement à la question de la nature des pièges.

Remarque. — La détermination du nombre absolu de pièges présents dans le corps phosphorescent nécessite la mesure de la somme de lumière émise et est très délicate. Les résultats obtenus par différents auteurs (Lenard, Kuppenheim, Guntz, Urbach, Randall, etc.) nous paraissent conduire à admettre qu'aux très faibles concentrations en luminogène, le nombre de pièges est de l'ordre du nombre des centres, tandis qu'aux concentrations usuelles il serait de l'ordre du dizième de ce dernier (Le nombre des centres est usuellement considéré comme étant de l'ordre du nombre d'atomes de luminogène introduits) (1).

9. Appendice : remplissage des pièges en cours d'excitation. — On a vu au paragraphe 4 que la condition de remplissage de tous les pièges avant les mesures de déclin est nécessaire pour assurer la coïncidence de la distribution $n_{0\tau}$ résultant des décompositions en exponentielles (distribution des pièges remplis à l'instant initial du déclin) avec la distribution des pièges présents dans le corps phosphorescent, qui seule nous intéresse. D'ailleurs, dans le cas où elles auraient été différentes, seule cette dernière distribution pouvait être raisonnablement supposée gaussienne

L'existence d'une excitation à saturation, attribuée actuellement au remplissage total des pièges, a été établie par Lenard qui donne (2) un tableau montrant que la somme de lumière S restant dans le sulfure un temps fixé après la fin de l'excitation, présente cette saturation, lorsqu'on augmente, soit la durée, soit l'intensité de l'excitation ; plus l'intensité est grande, plus la durée nécessaire pour atteindre la saturation est courte.

L'augmentation du nombre n des pièges remplis avec la durée t d'excitation est un phénomène tout différent d'un grand nombre d'autres présentant aussi une saturation (accumulation Rn dans Ra, etc.) Cette saturation ne résulte nullement d'une équation pour le remplissage des pièges de vie τ de la forme :

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau} = Q \tag{1}$$

(1) D. Curie, *Journ. Phys.*, 1952, **13**, 319.
(2) P. Lenard. *Hand der Phys.*, 1928, **23**, 128.

(Q constante proportionnelle à l'intensité d'excitation). S'il en était ainsi, on aurait bien saturation avec t, mais alors n serait proportionnelle à Q :

(2) $$n = n_s\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad n_s = Q \cdot \tau$$

Notons que les mesures de Lenard ne semblent pas s'étendre au delà d'une excitation durant 5 minutes. J'ai utilisé des durées d'excitation atteignant 24 heures sans observer aucune augmentation supplémentaire de S.

Dans ces expériences, faites comme celles de Lenard sur un CaS(Bi) normal, j'ai mesuré, suivant la méthode indiquée dans la seconde partie, le maximum I_m de l'intensité de stimulation lorsque le sulfure est placé sous infra-rouge après avoir été chauffé à 135° pendant une heure ; I_m dépend alors seulement de la somme de lumière incluse dans les pièges très profonds. Si, en effet, il existait une augmentation de S pour les grandes durées d'excitation t, il s'agirait, d'après (2) de la partie de S située dans ces pièges.

I est l'intensité après 5 minutes de déclin naturel.

t . . .	1 min.	1/4 h.	3 h.	24 h.
I	64	77	77	77
I_m . . .	28	48	49	49

Il faut donc admettre que, dès $t = 1/4$ heure, tous les pièges profonds étaient complètement remplis.

Mais, par ailleurs, on a observé [1] que plus l'excitation est forte, plus le déclin est rapide, surtout dans ses premières secondes, et que les différentes courbes de décroissance obtenues pour les différentes excitations ne se déduisent pas les unes des autres par une simple multiplication des ordonnées, comme ce serait le cas pour un déclin exponentiel simple.

Ceci a pu paraître une preuve de mécanisme bimoléculaire. Mais nous avons vu qu'au bout de quelques millisecondes de déclin, les électrons de la bande de conductibilité suffisamment énergiques sont trop peu nombreux pour que les conditions nécessaires pour l'établissement de ce mécanisme soient réalisées (§ 3).

On peut interpréter ces faits comme suit :

Au début de l'excitation, le remplissage des pièges τ se ferait grossièrement suivant (1), Q dépendant en réalité du stade de l'excitation et n'étant proportionnelle à l'intensité d'excitation qu'en très grossière approximation, du fait des transferts d'activation, retours sans

(1) W. W. Antonow-Romanovsky. *Phys. Zeits. d. Sowjetunion*, 1935, **7**, 33; W. de Groot. *Physica*, 1939, **6**, 275. Voir également ci-dessus, note 1, p. 778.

émission, de la recapture (perturbations bimoléculaires encore plus importantes lors de l'excitation que lors du déclin). Grossièrement, la valeur du nombre n_s de pièges remplis pour $t = \infty$ croîtrait avec Q et τ, tant que $Q.\tau$ serait inférieur au nombre $n_{0\tau}$ de pièges présents dans le corps phosphorescent, c'est-à-dire pour les pièges très courts.

Au contraire, pour les pièges suffisamment profonds, $Q.\tau \gg n_{0\tau}$; dès que t et Q seraient suffisamment grands, on n'aurait plus (2), même comme approximation, mais simplement :

(3) $$n = n_{0\tau}.$$

Avec les intensités d'excitation que nous utilisons, le régime de remplissage partiel (2) serait applicable aux pièges de vie au plus de l'ordre des secondes, le régime (3) aux pièges de vie supérieure à la minute. Ce n'est donc que pour ces pièges que la méthode d'étude du déclin conduit à leur distribution réelle ; on la reconnaîtra pratiquement à son indépendance envers la durée et l'intensité d'excitation. Nous avons d'ailleurs vu (conclusion du § 6) que pour d'autres raisons l'étude du déclin est surtout intéressante pour ces pièges.

Dans le cas des pièges courts, il paraît impossible de tenter une correction permettant de calculer la distribution réelle à partir de celle résultant de la décomposition en exponentielles. Même si l'on parvenait à obtenir la loi exacte liant n à Q, t, τ, il faudrait tenir compte de l'absorption de la lumière excitatrice dans le corps phosphorescent, les différentes couches du produit intervenant dans l'émission étant soumises à différentes intensités d'excitation [1].

A l'approximation où on néglige toute perturbation bimoléculaire, c'est-à-dire si l'on ne recherche qu'un simple ordre de grandeur, on peut poser dans (1) Q proportionnelle au nombre de pièges encore vides :

(4) $$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau} = q(n_{0\tau} - n) \qquad (q = \text{const.})$$

$n_{0\tau}$ nombre total de pièges τ ; d'où :

$$n = n_s\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau'}}\right) \qquad n_s = q n_{0\tau}.\tau' \qquad \tau' = \frac{\tau}{1 + q\tau} < \tau.$$

D'après ces équations, dès que τ est assez grand, on a $n_s = n_{0\tau}$. De plus *la période τ' de la montée prend alors la valeur $1/q$ indépendante de τ_0*. Ceci nous donne peut-être l'explication d'un curieux résultat expérimental de Saddy [2]. Etudiant l'excitation du ZnS(Cu)

[1] Voir thèse A. Guntz. *Ann. de Chimie*, juill. 1926, 32-44 et, dans un ordre d'idées analogue (déclin hyperbolique sous stimulation I.-R.), R. T. Ellickson et W. L. Parker. *Cornell Symposium*, 329.

[2] J. Saddy. *Comptes rendus*, 1948, **226**, 896.

utilisé dans les expériences citées plus haut il avait trouvé que la montée de l'intensité de luminescence avec le temps se laissait convenablement représenter par la formule $I = I_s(I - e^{-qt})$, alors que le déclin de la phosphorescence n'était, comme on l'a vu, nullement exponentiel simple, et que les phénomènes se produisant lors de l'excitation sont encore plus complexes que ceux intervenant lors du déclin. Il convient d'observer que l'intensité d'excitation était faible (p. 761), d'où une perturbation bimoléculaire plus faible que dans les conditions usuelles ; d'autre part, le début de la montée n'était certainement pas aussi simple.

DEUXIÈME PARTIE

PHÉNOMÈNE DE RECAPTURE (REPIÉGEAGE)

1. Introduction. — Il s'agit du phénomène suivant : un électron sorti d'un piège, au lieu de retomber dans un centre (avec ou sans émission lumineuse), retombe, soit dans ce piège, soit dans un piège quelconque plus ou moins voisin. *A priori*, l'existence des bandes de conductibilité dans un cristal a pour conséquence la possibilité de ce phénomène ; cependant, l'existence de ce processus a été longtemps discutée [1].

Nous étudierons d'abord l'influence de la recapture sur la loi de déclin et sur les courbes de thermoluminescence. Ensuite nous décrirons des expériences mettant en évidence la recapture sous stimulation, puis lors du déclin spontané, et permettant d'évaluer l'importance du phénomène dans ces deux cas.

2. Perturbations apportées au déclin par le phénomène de recapture. — Raisonnons d'abord qualitativement en ne faisant aucune hypothèse ni sur la répartition des pièges, ni sur le mode de liaison entre pièges et centres.

Au début du déclin, les pièges de courte durée τ se vident avec leur période. Puis les pièges de durée plus longue τ se vident, les

(1) J. T. Randall et M. H. F. Wilkins. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 366 ; G. F. J. Garlick et M. H. F. Wilkins. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 406 ; G. F. J. Garlick. *Cornell Symposium*, 97 ; R. T. Ellickson et W. T. Parker. *Cornell Symposium*, 331 ; F. Urbach. *Cornell Symposium*, 296 ; G. F. J. Garlick et D. E. Mason. *Journ. Electrochem. Soc. U. S. A.*, 1949, **96**, 90.

électrons montant du piège dans la bande d'énergie plus élevée. Une partie retombe dans les centres, ce qui s'accompagne d'émission lumineuse. D'autres retombent dans les pièges qu'ils viennent de quitter, ce qui a simplement pour effet comme on l'a vu (1) d'augmenter τ'. Une partie enfin retombe dans d'autres pièges, de préférence dans les pièges de durée courte τ qui sont déjà presque vides.

Comme $\tau \ll \tau'$, un *équilibre de régime* a eu le temps de s'établir, le nombre d'électrons qui sortent par seconde des pièges τ est égal à celui qui y entre en provenant des pièges τ'. Donc l'intensité lumineuse due à la sortie des pièges τ décroît avec la même loi que l'intensité lumineuse due à la sortie des pièges τ'.

Si un électron sorti d'un piège τ ne peut revenir dans un piège τ' (ce qui ne se conçoit en cas de mécanisme bimoléculaire que si les pièges τ' sont encore pleins), le nombre des électrons dans τ' décroît avec la vie τ', le nombre des électrons dans τ décroît avec la vie imposée τ' et l'intensité lumineuse au moment du déclin où ce sont les pièges τ' qui fournissent la contribution prépondérante à l'émission (c'est-à-dire pratiquement un temps τ' après le début du déclin) décroît suivant l'exponentielle $e^{-\frac{t}{\tau'}}$.

S'il y a au contraire *possibilité de retour des électrons des pièges τ sur les τ'*, la loi de déclin se trouve modifiée. Il y a toujours équilibre de régime mais la loi subira en général une déviation de l'exponentielle, la décroissance sera moins rapide que sans recapture car, dès qu'il existe une perturbation bimoléculaire, aussi faible soit-elle, la probabilité de repiégeage croît avec le nombre des pièges vides et par suite augmente avec le temps de déclin.

Ainsi, dans le *cas bimoléculaire*, la loi exponentielle se trouve remplacée par une loi tendant vers la loi hyperbolique pour les grandes durées de déclin (2) ; cette modification de la forme de la loi étant due à la recapture entraînée par la possibilité de déplacement des électrons dans les bandes de conductibilité.

Examinons maintenant les modes de recapture compatibles avec un *mécanisme monomoléculaire*. Rappelons la définition de ce mécanisme : les électrons s'écartent peu du centre luminogène, soit parce que le niveau excité à vie courte est lui-même localisé — cas du KCl(Tl) —, soit, dans le cas où ce niveau est une bande de conductibilité, parce que les électrons de phosphorescence, peu énergiques, ne parviennent pas à franchir les défauts du cristal au voisinage des centres (voir p. 758). Par suite, la probabilité de retour dans un centre

(1) Voir Première partie, § 2, rem. 3.

(2) L'existence des retours sans émission, négligée ici, peut modifier cette conclusion.

d'un électron détaché, à savoir le centre (nécessairement vide) voisin, est constante, la forme en somme d'exponentielles de la loi de déclin est conservée en ce cas.

S'il n'y a qu'un seul piège au voisinage d'un centre, on doit admettre, si τ est la vie dans ce piège, une probabilité de présence de l'électron dans ce piège décroissant avec le temps t de déclin en $e^{-\frac{t}{T}}$, où $T = \tau$ si la recapture est négligeable et $T = \tau/(1 - x)$ si x est la probabilité de recapture (voir p. 757). La contribution des pièges τ à l'intensité de phosphorescence variera suivant la même loi.

Mais il peut y avoir plus généralement n pièges rattachés au même centre ; l'électron sorti d'un piège peut retomber dans ce centre ou l'un quelconque de ces n pièges, même s'il ne peut se mouvoir sur des dizaines de mailles du cristal.

Le calcul montre (1) que l'intensité de phosphorescence I sera alors somme de n exponentielles comme s'il n'y avait pas repiégeage, $I = \sum_{k=1}^{n} I_k e^{-u_k t}$; mais les u_k dépendent des vies et des probabilités de recapture dans les différents pièges.

La conservation de la forme exponentielle du déclin nécessite l'hypothèse de la constance avec le temps des diverses probabilités de recapture. Cette hypothèse ne se justifie que dans le cas où le centre auquel sont rattachés les n pièges est une seule fois ionisé : en ce cas, l'électron détaché dans le niveau à vie courte peut toujours tomber dans l'un quelconque des pièges qui sont tous vides. Si plusieurs électrons étaient en jeu, on aurait une déviation de la loi exponentielle ; mais la proportion de centres vides au cours du déclin étant toujours faible, même si le phénomène est possible, il est peu probable que plusieurs électrons aient été détachés du même centre.

En résumé, si la recapture existe, elle ralentit le déclin qui, en général, n'est plus représentable par une loi type monomoléculaire (somme d'exponentielles). Mais il peut se présenter deux cas importants où la loi reste une somme d'exponentielles :

— cas où l'électron retombe dans le piège qu'il vient de quitter ;

— cas où les pièges sont liés aux centres et où les centres sont une fois ionisés.

Les vies de pièges résultant de l'étude du déclin ne donneront pas d'indication précise sur leur profondeur réelle ni sur les probabilités de recapture, mais simplement une relation entre ces deux quantités. Elles ne sont correctes que si le repiégeage est relativement peu important. Ainsi, en principe, l'étude du déclin doit être conjuguée

(1) D. Curie. *Journ. Phys.*, 1950, **11**, 183.

avec d'autres études si l'on veut préciser simultanément les distributions de pièges et l'importance du repiégeage.

Mais si, comme dans la première partie, on fait l'hypothèse que la distribution des profondeurs est de Gauss, la déviation entre la distribution de Gauss et la distribution trouvée par analyse des décompositions en exponentielles en ne tenant pas compte du repiégeage suffit à prouver l'existence de celui-ci.

Cette déviation serait certainement faible dans le cas où il n'existerait que les modes de recapture compatibles avec le mécanisme monomoléculaire [1]. L'importance de la déviation constatée nous laisse supposer qu'*il existe en plus les modes de recapture entraînés par le mécanisme bimoléculaire.*

3. — *La recapture n'influe pas sensiblement sur l'affaissement des courbes de thermoluminescence* tracées après des durées croissantes t de déclin [2].

En effet, lors de ce temps t s'établit l'équilibre de régime considéré au paragraphe précédent entre les pièges courts τ et les pièges plus longs τ'. Les nombres d'électrons dans ces pièges sont dans le rapport approximatif de τ à τ'. Comme $\tau \ll \tau'$, le nombre d'électrons dans les pièges τ, dès que cet équilibre de régime est atteint, est très petit devant le nombre d'électrons qui s'y trouvaient initialement. La partie de la courbe de thermoluminescence due à ces pièges doit pour $t \sim \tau$ s'affaisser avec une vie voisine de τ, puis pour $t > \tau$ beaucoup plus lentement. Mais à ce moment l'émission de thermoluminescence I due aux τ est si faible qu'elle n'est pratiquement plus décelable. Ainsi, malgré la recapture, tant que la courbe se détache de l'axe $I = 0$, elle tombe avec la vie τ.

4. **Preuve directe de la recapture pendant stimulation infra-rouge** [3]. — A) Description de l'expérience. — On a opéré d'abord avec un CaS(Bi) normal de Lenard. On a vu par décomposition en exponentielles du déclin et par la méthode de la glow curve que les pieges de ce sulfure se répartissent en deux groupes nettement séparés, l'un dans lequel les électrons ont à température ordinaire des durées de vie comprises entre 10 et 10^4 secondes, l'autre dans lequel les durées de vie sont exceptionnellement longues, de l'ordre de 10^5 à 10^6 secon-

(1) En particulier dans le cas $n = 1$ la déviation n'existe que dans la mesure où x dépend de τ.

(2) Cf. fig. 8. D'après certains auteurs, l'affaissement de ces courbes aurait indiqué l'absence de recapture dans les pièges à vie courte. En réalité, aussi forte qu'elle soit, la recapture ne saurait empêcher cet affaissement.

(3) D. Curie. *Comptes rendus*, 1950, **230**, 1400.

des. Dans ces derniers se constitue une réserve d'électrons excités, que l'on peut libérer par irradiation infra-rouge.

On excite le CaS au Wood pendant 1/4 d'heure : forte luminescence violette. On le porte 1 heure à 135° C. Il est alors très faiblement lumineux, mais quelques secondes après sa sortie de l'étuve la luminescence disparaît, alors qu'il est encore à plus de 100°. Quand il a repris la température de la salle, on le soumet à l'infra-rouge

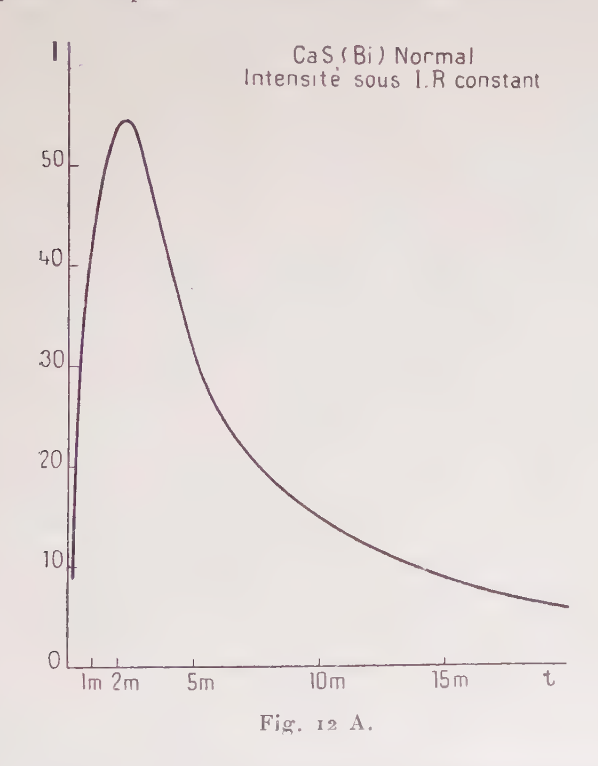


Fig. 12 A.

provenant d'une lampe à incandescence de 300 watts, filtré par un verre manganèse-fer dont la transparence s'étend de 0,8 μ à 3 μ. Le sulfure redevient alors lumineux. On mesure sa brillance sous l'infrarouge au moyen d'un nitomètre à coin optique. Elle passe par un maximum au bout de 2 minutes 15 secondes, puis décroît et s'éteint en 1 heure environ (fig. 12, A).

On reprend alors l'expérience, mais on coupe l'infra-rouge au moment du maximum. On observe pendant 10 minutes une phosphorescence très nette (fig. 12, B).

On a vérifié directement que le sulfure n'est pas excité, ni par des radiations qui auraient traversé le filtre, ni par sa propre lumière

violette. D'autre part, la phosphorescence résiduelle ne peut être due à un échauffement local du sulfure à plus de 100° persistant plusieurs minutes ; celui-ci est placé sur une plaque épaisse d'aluminium et étalé en couche mince.

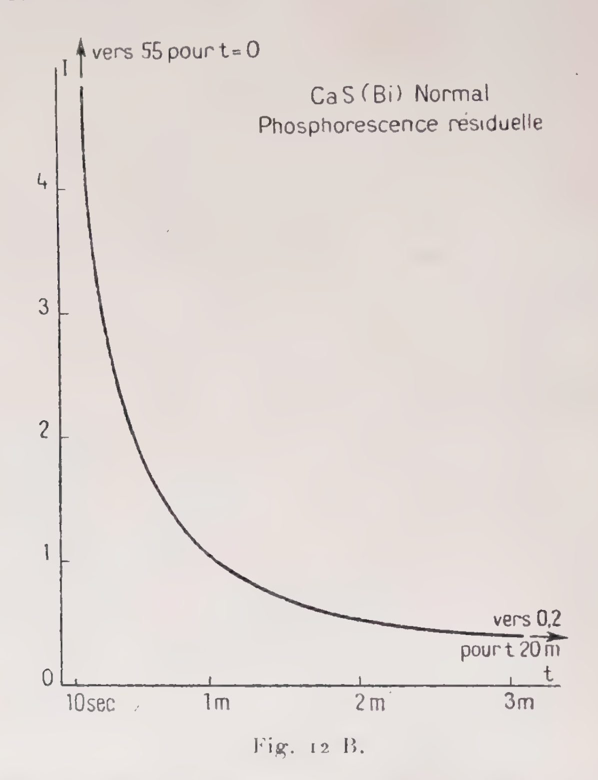


Fig. 12 B.

B) Interprétation du phénomène. — Le chauffage à 135° a pour effet de vider les pièges du groupe court, ce qui entraîne la possibilité d'une recapture considérable dans ces pièges.

L'infra-rouge sort les électrons restant dans les pièges longs ; certains retombent dans les centres, ce qui produit l'émission de lumière sous infra-rouge, d'autres retombent dans les pièges courts, d'où la phosphorescence résiduelle.

On peut définir la probabilité de recapture α en posant que sur $q.N.dt$ électrons quittant pendant le temps dt les N pièges longs pleins (¹) sous l'action de la stimulation q (²), $\alpha.q.N.dt$ retombent

(¹) On néglige le déclin spontané des pièges longs.

(²) Nous ne faisons *pas* l'hypothèse de la proportionnalité de q et de l'intensité infra-rouge.

dans les pièges courts tandis que $(1-\alpha)q.N.dt$ tombent dans les centres [1]. α dépend *a priori* du nombre de pièges courts vides; mais la phosphorescence résiduelle étant 100 fois plus faible que la phosphorescence naturelle, α peut être considérée comme constante, égale à la probabilité de recapture lorsque les pièges courts sont tous vides.

Pour simplifier, supposons un instant que les pièges courts soient de vie unique τ. Si n sont pleins (n petit devant leur nombre total n_0), $\frac{n}{\tau}.dt$ sortent spontanément, tandis que $K.q.n.dt$ sortent par action de l'infra-rouge. Le facteur K doit tenir compte de la répartition spectrale de l'infra-rouge et des différences d'efficacité pour les diverses profondeurs de pièges. Il est actuellement impossible de l'obtenir théoriquement, le mécanisme exact de l'action infra-rouge étant inconnu.

Si l'on admet sous infra-rouge l'existence d'un équilibre de régime dans lequel N et n décroissent parallèlement, le nombre d'électrons quittant les pièges τ est sensiblement égal au nombre d'électrons y parvenant en provenant des pièges longs et l'on a sensiblement :

(1) $$\alpha.q.N = \frac{n}{\tau} + K.q.n = \frac{n}{\tau}(1 + K.q.\tau)$$

l'intensité sous infra-rouge est sensiblement :

(2) $$I_{IR} = q.N.$$

L'intensité de phosphorescence résiduelle extrapolée au moment de la coupure est :

(3) $$I_0 = \frac{n}{\tau} = \frac{\alpha q N}{1 + Kq\tau}.$$

Ainsi :

(4) $$\frac{I_0}{I_{IR}} = \frac{\alpha}{1 + Kq\tau}.$$

Le rapport I_0/I_{IR} *donne ainsi une limite inférieure de la probabilité de repiégeage* α, I_{IR} étant mesurée au moment de la coupure.

On peut admettre ce résultat dans le cas réel où il existe une infinité de vies différentes dans les pièges. On peut ainsi caractériser l'importance de la recapture dans les pièges de vie $\geqslant t$ par ce rapport I_0/I_{IR}, où la manière d'effectuer l'extrapolation donnant I_0 dépend de t.

Par exemple, pour $t = 10$ secondes, $I_0 \# 10$, $I_{IR} \# 55$, d'où une probabilité de recapture dans les pièges de vie $\geqslant 10$ secondes :

(5) $$\alpha \geqslant 1/5.$$

[1] Nous négligeons les retours sans émission dont l'existence sous infra-rouge est cependant connue, mais est supposée rester relativement faible.

On peut également caractériser la recapture par le rapport L/S de la somme de lumière de phosphorescence L à la somme S libérée par l'infra-rouge avant coupure. Ce rapport présente le défaut de dépendre de la durée d'irradiation infra-rouge ; il tend vers zéro pour les grandes durées. La raison est que, dès que l'équilibre est atteint sous infra-rouge, le nombre n d'electrons recapturés ne varie plus que très lentement ; tout se passe comme si ces n électrons restaient fixés dans leurs pièges et les électrons libérés des pièges longs retombaient dans les centres sans possibilité d'être recapturés. D'où une probabilité « moyenne » de recapture pendant toute la durée de la stimulation tendant vers zéro.

Cependant, avec coupure au moment du maximum, on a :

$$L/S \sim 1/4 \qquad (6)$$

ce qui est de l'ordre de la valeur de α précédemment trouvée.

C) Autre preuve de la recapture. — La montée de la luminescence après application de l'infra-rouge s'effectue lentement, alors que s'il n'y avait pas recapture, la brillance passerait d'une manière discontinue de zéro à sa valeur maximum. Il y a donc une *recapture presque totale dans les pièges de vie très courte* (1). Ceci ne signifie pas nécessairement que ces pièges soient extrêmement nombreux, chacun d'eux pouvant servir plusieurs fois de suite.

Toutefois, il s'agit ici d'une preuve indirecte moins convaincante que la précédente. Cet effet était déjà connu dans la littérature sous le nom d'« inertie de la stimulation ».

D) Expériences sur ZnS(Cu). — J'ai d'abord repris le ZnS de Saddy utilisé dans la première partie. Il ne comporte qu'un seul groupe de pièges, ne s'étendant pas jusqu'aux très grandes profondeurs.

L'expérience, reposant sur le même principe que la précédente, mettra en évidence la recapture, de la partie profonde de ce groupe vers la partie peu profonde. Elle en diffère par les détails suivants : le chauffage précédant la stimulation dure seulement 30 minutes et s'effectue à une température de 70°, valeurs choisies par tâtonnements pour vider suffisamment de pièges afin d'observer aisément la recapture, sans toutefois les vider tous. De plus, pendant et après l'action de l'infra-rouge, on maintient à 0° C la plaque d'aluminium sur laquelle est étalée la couche mince de sulfure, précaution (pour éviter l'échauffement du sulfure) qui était inutile ci-dessus.

Les pièges courts n'étant que partiellement vidés, la montée de la luminescence sous infra-rouge s'effectue rapidement, en 3 secondes

(1) Cette hypothèse explique aussi l'observation de montées de la luminescence sous excitation à tangente initiale pratiquement horizontale

environ. La coupure infra-rouge doit être effectuée un peu plus tard, pour que la phosphorescence résiduelle soit suffisante.

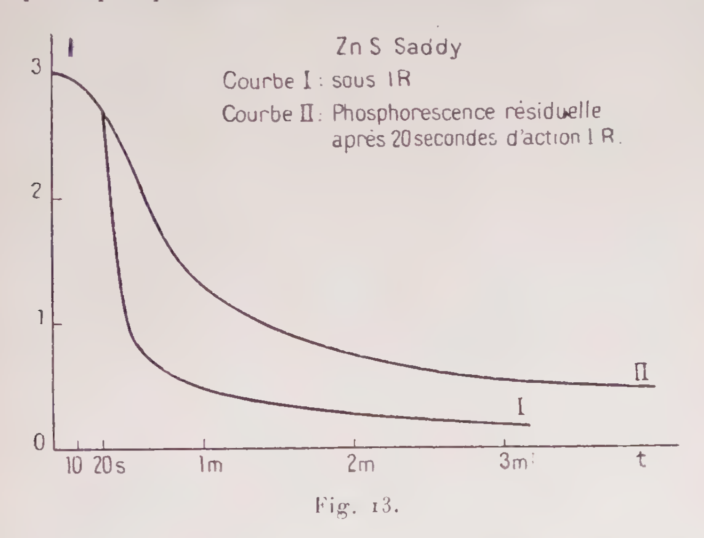


Fig. 13.

J'ai ensuite utilisé un sulfure calciné à température plus basse que le précédent (900° au lieu de 1 100°) et comprenant par suite une

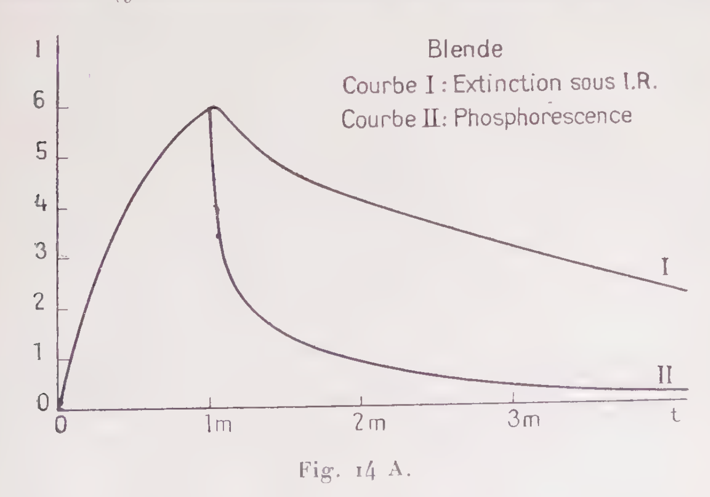


Fig. 14 A.

forte proportion de blende. On sait que la blende est moins persistante si l'on se borne à l'étude de la phosphorescence visible ; mais son glow peak principal, situé vers T ~ 60° C, a présenté un élargis-

sement vers les grandes températures indiquant l'existence d'un groupe de pièges plus profonds ($T^{\times} \sim 120°$ C) [1].

Pour vider les pièges courts, on a utilisé, soit un chauffage préalable de 30 minutes à 80° (A), soit une attente de 18 heures à 20° (B). Le sulfure a été également maintenu à 0° pendant et après stimulation.

Les probabilités de recapture, évaluées (par défaut) comme valeurs du rapport I_0/I_{IR}, sont pour $t \sim 10$ secondes de l'ordre de 1/2 pour le ZnS Saddy, de 5/7 pour la blende [2].

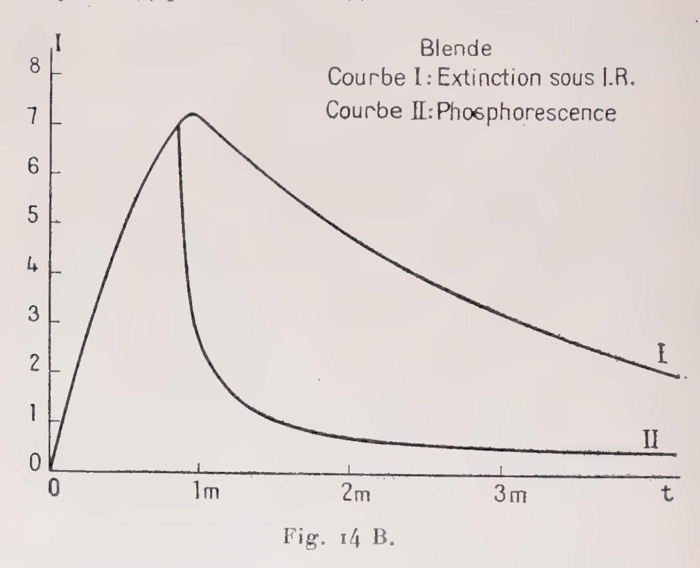


Fig. 14 B.

Le repiégeage est ainsi plus important que pour le CaS(Bi), ce que nous attribuons à la *cristallisation meilleure* dans le ZnS. De même, la blende apparaît à l'œil nu sous forme de cristaux atteignant plusieurs dizièmes de millimètre, tandis que le ZnS Saddy est pulvérulent ; l'existence de cristaux mieux formés est peut-être l'explication de la valeur un peu plus forte de α pour la blende.

E) *Remarque I.* — Nous voyons que la recapture semble très importante sous stimulation, plus que lors du déclin spontané de la phosphorescence, pendant lequel nous obtiendrons des probabilités de recapture inférieures à 1/10 (ordre de grandeur du rapport S_2/S_1 dans le paragraphe suivant).

(1) Voir Première partie, Conclusion (paragraphe 8).
(2) Les valeurs de α sont du même ordre dans les deux expériences A et B ce qui confirme l'hypothèse faite ci-dessus de l'indépendance de α et du remplissage des pièges tant que ceux-ci sont presque vides.

La raison en est que les électrons énergiques ne sont pas arrêtés par les déformations du cristal entourant les pièges et centres (1); et *les électrons libérés des pièges par l'infra-rouge sont situés dans la bande à des niveaux plus élevés que ceux libérés du fait de l'agitation thermique.*

En effet :

a) $h\nu$ absorbé est supérieur à la profondeur du piège définie par voie thermique, fait bien connu établi par application du principe de Franck et Condon et que nous utilisons ici.

b) L'absorption d'une énergie E par voie thermique s'effectue avec une probabilité décroissant en première approximation en exp. $(-E/kT)$. Ce facteur résulte de l'étude du nombre et de l'énergie des quanta d'agitation thermique à absorber. Il ne doit pas se trouver dans l'étude de la probabilité de la même transition par stimulation, qui ne doit dépendre que de la répartition spectrale de l'infra-rouge et de la densité des niveaux électroniques dans la bande; ce dernier facteur commence d'ailleurs par croître à mesure qu'on s'élève dans la bande.

Remarque 2. — La montée progressive de la luminescence après application de l'infra-rouge, considérée ici comme preuve subsidiaire de la recapture dans les pièges courts, doit s'effectuer d'autant plus lentement que les pièges vides sont plus nombreux, c'est-à-dire que l'on a par exemple attendu un temps t de déclin naturel plus grand avant d'effectuer la stimulation (pour $t = 0$, la montée serait instantanée).

C'est ce que montre le tableau suivant, résultant d'expériences sur la « blende ». θ est le temps mis pour atteindre le maximum sous infra-rouge.

t	2 min.	10 min.	1 h. 15	18 h.	120 h.
θ	~ 1 sec.	7 sec.	16 sec.	50 sec.	(*id.*)

5. Mise en évidence de la recapture en utilisant le phénomène d'électrophotoluminescence. — A) Introduction. — Ce phénomène (effet Gudden et Pohl) consiste en un renforcement d'éclat d'un ZnS phosphorescent, excité au préalable, lorsque le sulfure est soumis à l'action d'un champ électrique assez intense (quelques milliers de volts/cm.).

Pour l'interpréter, on considère que le champ électrique h accé-

(1) Voir Première partie, paragraphe 3.

lère les électrons suivant un parcours a dans le sens du champ, leur communiquant ainsi une énergie $E_m = e.h.a$. Les pièges de profondeur $E < E_m$ seront vidés, au moins partiellement, lors de l'application du champ.

Il se produit donc une *illumination fugace* dont l'étude renseignera sur la valeur de E_m et sur le nombre d'électrons dans les pièges de profondeur inférieure à E_m. Nous préciserons plus loin cette interprétation.

Le champ appliqué est alternatif, pour éviter les effets de charge d'espace. Dans ces conditions, si l'on effectue deux surilluminations très rapprochées, la seconde est inappréciable, ce qui montre que pratiquement tous les pièges $E < E_m$ ont été vidés. Au contraire, dans les expériences de Gudden et Pohl où le champ était continu, la seconde surillumination n'était pas considérablement moins accentuée que la première.

B) Dispositif expérimental. — On réalise avec le sulfure une *cellule électrophotoluminescente* du type établi par MM. Destriau et Mattler. Elle doit permettre d'exciter le sulfure, d'observer sa luminosité et d'appliquer le champ électrique. On trouvera ici une description sommaire des cellules que nous avons utilisées, lesquelles sont un peu différentes de celles employées dans d'autres travaux plus anciens et décrites par ailleurs [1].

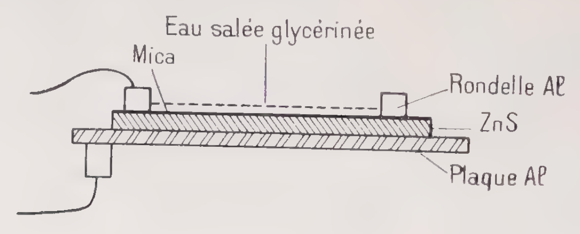


Fig. 15.

Le sulfure est incorporé dans une résine synthétique transparente (cummarone). Il est ainsi fixé en couche mince sur une plaque mince d'aluminium qui sert d'électrode inférieure. On recouvre par un mica dont la surface supérieure est rendue conductrice par une légère pellicule d'eau salée glycérinée et constitue la seconde électrode. Les cellules employées avaient une épaisseur de 4/10 mm. entre les électrodes.

La tension appliquée (50 pps. durée d'application du champ : 5 secondes) est de 1 300 volts efficaces, ce qui correspond à des champs

(1) G. Destriau. *Philosophical Magazine*, octobre 1947, 713.

de 30 000 volts efficaces par centimètre environ. Notons qu'avec les sulfures utilisés les phénomènes d'électrophotoluminescence pure s'observent au moyen de champs d'au moins 100 000 volts/cm.

La cellule est placée horizontalement, électrode transparente vers le haut. L'excitation est effectuée en général aux rayons X (80 kV) (à travers la plaque d'aluminium), ce qui permet de répéter facilement les essais dans des conditions identiques. Divers essais ont été toutefois effectués en excitation ultra-violette (à travers la plaque de mica) et α (mica supprimé).

Pour les mesures de surillumination, on utilise une pile photoélectrique Se-Fe fermée sur un galvanomètre très sensible (Zernicke), comme lors des expériences de glow curves de la première partie. Lors de l'illumination fugace, le galvanomètre fonctionne en balistique et donne la somme de lumière émise S. Il permet également l'étude du déclin naturel de l'intensité de phosphorescence I.

C) Résultats expérimentaux (1). — G. Destriau a montré déjà que la somme de lumière S_1 libérée quand on produit l'illumination un temps t après l'excitation, décroît quand t augmente, mais son déclin est plus lent que le déclin naturel de l'intensité de phosphorescence I; il a aussi indiqué qu'on peut produire, un temps θ après la première surillumination, une seconde S_2 dont la valeur passe par un maximum avec θ (2).

J. Mattler et D. Curie ont repris et développé ces essais dans des conditions plus précises (3), estimant, guidés par les idées exposées en A, que l'étude de S_1 devait fournir des renseignements sur les profondeurs des pièges vidés par le champ, tandis que la variation de S_2 devait pouvoir s'interpréter comme due aux phénomènes de recapture se produisant pendant le temps θ.

Essais avec excitation X. — Nous avons principalement étudié deux sulfures :

— un ZnS(Cu) préparé suivant la méthode utilisée par Saddy (voir Première partie, p. 779) et présentant un bel effet d'électrophotoluminescence. Ce sulfure a été calciné à 700°. Le sulfure Saddy utilisé dans la première partie et calciné à 1 100° donnait des valeurs de S plus faibles et les phénomènes étaient compliqués par un effet important d'extinction par le champ. Toutefois, qualitativement, les résultats étaient analogues ;

— le ZnS(Cu) de Guntz déjà utilisé au cours de la première partie.

La figure donne, pour ces deux sulfures : le déclin de I et de S_1 en

(1) J. Mattler et D. Curie. *Comptes rendus*, 1950, **230**, 2086.

(2) G. Destriau. *Phil. Magazine*, novembre 1947, 787.

(3) G. Destriau mesurait alors, avec un brillancemètre, le maximum de l'intensité lumineuse lors de la surillumination.

fonction de t ; S_2 en fonction du temps θ écoulé depuis une première surillumination toujours effectuée dans les mêmes conditions.

On retrouve bien que S_1 décroît avec t beaucoup plus lentement que I et que S_2 croît très rapidement pour les faibles valeurs θ, atteint déjà une valeur maximum pour $\theta = 2$ minutes (Saddy 700°) et 3 minutes (Guntz), et décroît ensuite. On ne saurait affirmer toutefois que S_2 parte rigoureusement de zéro.

Le sulfure Guntz est à persistance plus grande que le 700°, la décroissance de S_1 est plus lente et le maximum de S_2 atteint plus tard.

Interprétation. — Puisque le champ électrique h vide les pièges de profondeur inférieure à $E_m = eha$, S_1 doit varier comme la somme de lumière incluse dans ces pièges, c'est-à-dire plus lentement que I, mais plus vite que la somme de lumière totale correspondant au déclin naturel.

Si après S_1 on effectue S_2 pour $\theta = 0$, on observe une surillumination nulle ou très faible : donc le champ a vidé presque totalement ces pièges. Si l'on attend un temps suffisant θ, les pièges se remplissent à nouveau partiellement, indice de repiégeage à partir des pièges les plus profonds, non vidés par le champ, vers les pièges vidés. On peut alors produire une deuxième surillumination S_2 notable. Si l'on attend un temps θ de l'ordre de la vie τ_m correspondant à E_m, l'*équilibre de régime* (1) entre les pièges E_m et les pièges moins profonds a eu le temps de s'établir, S_1 et S_2 tendent à décroître parallèlement.

L'allure de S_2 est celle du nombre d'électrons dans les pièges (a) de vie $\leqslant 1$ minute remplis par ceux (b) de vie $\geqslant 1$ heure ; le champ vide donc les premiers et ne vide pas, du moins pas totalement, les seconds. La baisse de S_1 montre que les pièges (b) sont cependant vidés partiellement.

Ainsi, la proportion des pièges vidés par le champ ne tombe pas brusquement à zéro quand E croît, elle diminue progressivement entre $E = 0{,}6$ eV (vie ~ 1 minute) et $0{,}75$ eV (vie ~ 3 heures). Elle doit d'ailleurs dépendre de la durée d'action du champ. Notons de plus que le parcours des électrons ne s'effectue pas rigoureusement dans la direction du champ. Dans l'expression de l'énergie eha gagnée par l'électron, a est la projection du libre parcours sur cette direction. Cette expression n'est donc pas la même pour tous les électrons accélérés. Il devait donc y avoir chute progressive de la proportion de pièges vidés aux profondeurs inférieures à $E_m = eha$ où a est le libre parcours lui-même.

Prenant donc $E_m = 0{,}75$ eV et $h = 30\,000 . \sqrt{2}$ volts/cm., on trouve $a = 1{,}8 . 10^{-5}$ cm.

(1) Voir paragraphe 2.

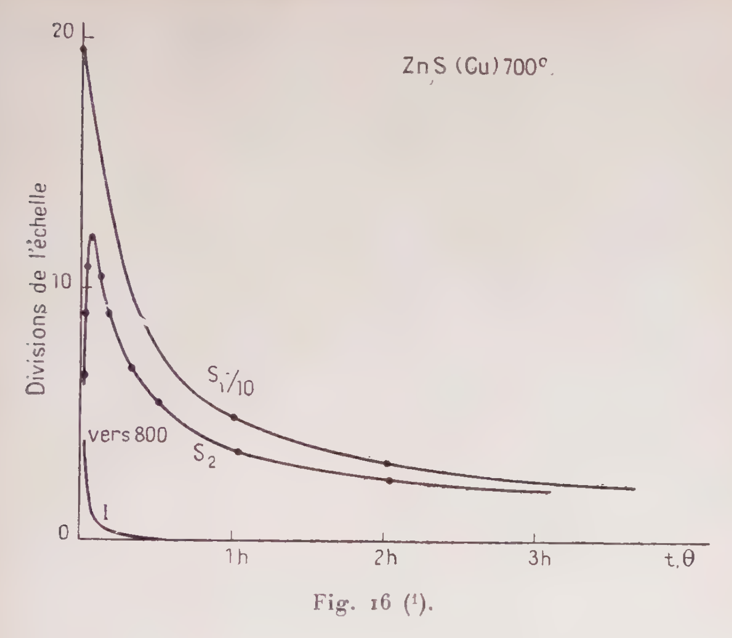


Fig. 16 (1).

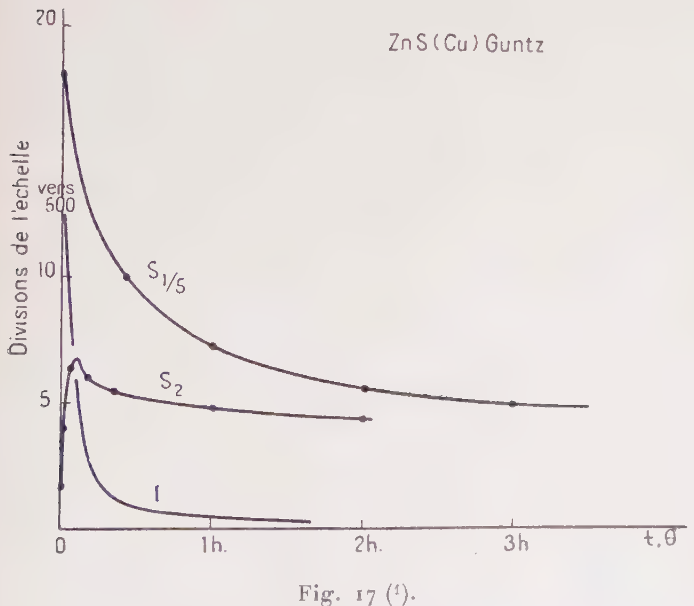


Fig. 17 (1).

(1) Sur les deux graphiques S_2, les trois premiers points correspondent respectivement à $\theta = 5$ secondes, 30 secondes et 1 minute. Il est pratiquement impossible de descendre au-dessous de $\theta = 5$ secondes.

D'ailleurs l'étude de l'effet d'électroluminescence pure (excitation des centres) conduit également à des valeurs de a de l'ordre de $2 . 10^{-5}$ cm. [1].

Il semble donc que, dans les deux cas, *un électron de la bande de conductibilité soit accéléré sur le parcours* a, *et transfère son énergie à un piège ou centre.*

On aurait pu penser *a priori* que, lors du phénomène d'électrophotoluminescence, c'était l'électron piégé lui-même qui, soumis au champ à l'intérieur de son piège, recevait l'énergie permettant de le quitter ; a aurait alors donné l'ordre de grandeur des dimensions du piège. Mais ces dimensions semblent de l'ordre de 10^{-7} cm. [2].

D'ailleurs, l'expérience montre que le CaS(Bi) utilisé précédemment, qui possède des pièges mais est mal cristallisé, ne présente pas l'effet d'électrophotoluminescence (ni d'ailleurs celui d'électroluminescence pure). Il ne s'agit donc pas d'une accélération directe des électrons dans les pièges.

Remarque. — L'équilibre de régime entre S_1 et S_2 s'établit beaucoup plus rapidement pour le sulfure 700° que pour le sulfure Guntz. Plus précisément, la phase de décroissance de S_2 avec une période de l'ordre des minutes est beaucoup moins accentuée pour le second que pour le premier. Cela paraît pouvoir être attribué au « trou » très important présenté vers $\tau = 1$ minute par la distribution des pièges du sulfure Guntz, telle qu'elle a résulté de la décomposition en exponentielles de son déclin [3]. L'existence de ce trou se traduit par une influence peu visible à première vue sur I et S_1, mais par un affaiblissement considérable de la partie de S_2 correspondant à l'alimentation des pièges courts par ceux formant ce trou.

Essais avec excitation ultra-violette. — Les résultats obtenus ont été analogues, mais les surilluminations sont plus faibles (environ moitié pour le sulfure 700°, le quart pour le sulfure Guntz).

Essais avec excitation α. — On s'est limité au sulfure 700°. Sous les α (Po 9 000 u. é. s.), le sulfure était très lumineux ; il persistait après fin de l'irradiation une phosphorescence visible pendant environ 1 minute, dont l'intensité initiale était environ 2 o/o de l'intensité sous les α. S_1, mesurée par le dispositif précédent, décroissait au début avec la même allure, puis nettement moins vite qu'avec excitation X.

L'excitation α *semble donc mettre en jeu relativement plus de pièges profonds.* Pour interpréter ce fait, on peut admettre que les

(1) M. Curie. *Fluorescence et Phosphorescence*, Paris, Hermann, 1946, 141.

(2) N. F. Mott et R. W. Gurney. *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford, 1948, 167 ; D. Curie. *Journ. Phys.*, 1951, **12**, 924.

(3) Première partie, figure 4.

pièges les plus proches des centres soient d'une manière générale à vie relativement plus courte que les pièges plus éloignés ; et, les électrons quittant les centres sous excitation α étant extrêmement énergiques, doivent s'en éloigner plus qu'en excitation ultra-violette. Il n'est cependant pas exclu que le bombardement α s'accompagne d'une création de pièges.

Pour la deuxième surillumination, nous avons dû utiliser un photomultiplicateur relié à un préampli et un oscillographe. On a sur l'écran une bande lumineuse dont la largeur permet une évaluation grossière de l'intensité de lumière maximum au cours de l'illumination fugace. Elle croît à partir de zéro et atteint son maximum vers $\theta = 10$ minutes ; la baisse n'est pas encore amorcée pour $\theta = 1$ heure. Ceci indique la recapture à partir des pièges profonds vers ceux de vie de l'ordre de la minute.

Si l'on applique le champ pendant l'irradiation, la luminosité des scintillations n'est pas sensiblement augmentée. On n'a donc pas là un moyen d'accroître la sensibilité des compteurs à scintillations.

APPENDICE

CONCEPTION D'UNE LOI DE DÉCLIN INTERMÉDIAIRE ENTRE LES LOIS MONOMOLECULAIRE ET BIMOLÉCULAIRE

Nous appelons *loi monomoléculaire* une loi de déclin dans laquelle les électrons ne peuvent retomber après excitation que dans le niveau initial et *loi bimoléculaire* une loi dans laquelle ils peuvent retomber, avec sensiblement la même probabilité, dans un centre ou piège quelconque du réseau. Dans le premier cas, le nombre d'électrons subissant une transition donnée par unité de temps est proportionnel au nombre total d'électrons excités ; dans le second cas, proportionnel au produit du nombre d'électrons excités et du nombre des places vides où l'électron peut aller.

Nous sommes arrivés à l'idée que le phénomène principal (sortie des pièges) étant nécessairement monomoléculaire, la loi de déclin est principalement monomoléculaire, avec toutefois une importante perturbation bimoléculaire.

Notons que pour les corps phosphorescents non photoconducteurs, tels que KCl(Tl), la loi de déclin ne peut qu'être monomoléculaire. Il s'agit ici des « phosphores » photoconducteurs type ZnS ou CaS, dans lesquels l'électron monte dans la bande de conductibilité sous l'action de la lumière excitatrice ; l'existence de cette photoconductivité implique celle de la perturbation envisagée ci-dessus.

Nous trouvons ainsi nécessaire d'introduire pour décrire les phénomènes

de phosphorescence un mécanisme plus complexe que ceux (purement mono- ou bimoléculaires) usuellement considérés.

1° *Description du mécanisme envisagé.* — Nous admettons qu'un électron sorti d'un piège peut :

a) retomber dans ce piège ;

b) tomber dans le centre lié à ce piège avec une certaine probabilité α par unité de temps ;

c) se déplacer dans la bande de conductibilité pour arriver dans l'un des centres ou pièges immédiatement voisins, avec une probabilité $\beta < \alpha$.

Nous négligeons la probabilité qu'a l'électron de parcourir, en l'absence de champ appliqué au cristal, une distance d'un grand nombre de mailles pour aboutir à un centre ou piège plus éloigné.

L'effet de recapture monomoléculaire *a* (voir p. 757) se traduit simplement par une augmentation de la vie apparente de l'électron dans le piège. L'effet *b* est monomoléculaire, mais sa probabilité est le produit de α par la probabilité que le centre considéré n'ait pas été déjà rempli par un électron provenant d'un autre piège, et par suite décroît pendant la durée du déclin.

L'effet *c* constitue la perturbation bimoléculaire. En effet, sa probabilité est proportionnelle au nombre de centres ou pièges vides en moyenne parmi ceux voisins du piège que l'électron vient de quitter, lui-même proportionnel au nombre total de ceux qui sont vides dans le cristal.

2° *Détermination de la loi de déclin.* — Tandis qu'un mécanisme monomoléculaire ne se concevait que les pièges liés aux centres et qu'un mécanisme bimoléculaire (l'électron de la bande de conductibilité, se trouvant avec la même probabilité dans une cellule fondamentale quelconque du réseau [1]) conduisait à la même loi de déclin que les pièges soient dispersés au hasard entre les centres ou situés en leur voisinage, ici *la loi de déclin obtenue dépend de la répartition spatiale des pièges et des centres.*

Le calcul ne permet pas en général d'obtenir la formulation explicite de cette loi, mais on peut écrire les équations différentielles régissant le déclin, et déterminer à quel type approximatif (mono- ou bimoléculaire) celui-ci appartient.

On doit introduire comme variables : le nombre de centres, vides et pleins, et leur nombre total ; les quantités analogues pour les pièges ; le nombre d'électrons se déplaçant dans la bande ; et comme paramètres les nombres moyens de centres ou pièges liés à un piège donné et de ceux qui sont seulement voisins, c'est-à-dire à une distance de quelques dizaines de mailles. Il convient de multiplier ces derniers par la fraction

[1] Cette conception repose sur la description des électrons de conductibilité par des fonctions de Bloch, non localisées, ce qui entraînerait une luminescence bimoléculaire. J'ai montré ailleurs (*Journ. de Phys.*, 1951, **12**, 928) que les électrons quittant les pièges doivent être décrits en réalité par des superpositions de telles fonctions, constituant des « paquets d'ondes » qui sont localisés, à l'instant de la sortie du piège, puis s'élargissent avec le temps ; ainsi la mécanique ondulatoire permet de développer le point de vue esquissé ici.

du nombre de centres ou pièges vides pour avoir ceux qui sont effectivement disponibles par électron rentrant suivant le mode b ou c.

Nous exposerons seulement les principaux résultats auxquels conduit le calcul.

Nous avons d'abord étudié le *cas des pièges de vie unique* pour montrer à quel point le type de déclin observé dépend du groupement dans l'espace des pièges et des centres.

— Dans l'hypothèse où ceux-ci seraient répartis uniformément, la loi de déclin est constamment bimoléculaire, ce fait résultant de l'absence de centre privilégié pour l'électron quittant un piège donné.

— Si les centres sont liés au maximum à un seul piège, celui-ci se vide de préférence dans son centre et l'effet monomoléculaire (b) est prépondérant au début du déclin. Mais l'importance de la perturbation bimoléculaire croît constamment car, lorsqu'un centre lié à un piège encore plein a été rempli par suite de l'effet (c), ce piège ne peut que donner lieu lui-même à une rentrée bimoléculaire. Le calcul donne en ce cas des équations différentielles possédant les mêmes termes du premier degré que celles du déclin purement bimoléculaire.

— S'ils sont au contraire liés à de nombreux pièges, la phosphorescence aura pratiquement le type monomoléculaire avec recapture étudié page 785.

Ces considérations [1] négligent les retours sans émission, qui tendent toujours à ramener le déclin vers le type monomoléculaire.

Dans le cas réel *où les vies sont différentes*, on peut présumer qu'en général :

— au début du déclin le repiégeage est faible car les pièges pleins sont encore les plus nombreux ; ils se vident exponentiellement. Mais il existe en général plusieurs centres vides disponibles par électron ; la loi de déclin n'est pas reliée simplement au vidage des pièges ; il y a donc perturbation aux distributions calculées par la méthode des décompositions en exponentielles. L'expérience nous a montré que cette perturbation n'est pas suffisante pour masquer l'existence des pics ; cela fait supposer que la rentrée dans l'un des centres disponibles est très prépondérante ;

— en fin de déclin, le repiégeage est fort mais la perturbation introduite n'est pas réellement importante car la majorité des pièges vides sont alors très courts devant ceux qui commandent l'émission lumineuse ; d'autre part, le mode de rentrée des électrons de la bande dans les centres sera souvent monomoléculaire, les centres vides étant très éloignés les uns des autres.

Travail effectué au Laboratoire de luminescence de la Faculté des Sciences de Paris (P. C. B.).

[1] L'adjonction de centres dépourvus de piège, rendue nécessaire par le fait que ce sont les centres qui sont les plus nombreux (comme le montre l'existence de l'excitation à saturation, dans laquelle tous les pièges sont remplis tandis que la luminescence sous excitation continue à croître avec l'intensité d'excitation), ne modifie pas les résultats qualitatifs énoncés ici.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉTHODES DE SÉPARATION ET IDENTIFICATION DES ISOMÈRES NUCLÉAIRES [1]

Par M. G. KAYAS

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR L'ISOMÉRIE NUCLÉAIRE

1. Historique de la découverte du phénomène. — Aussitôt après que la notion d'isotopie fut reconnue, Soddy (1) avait envisagé la possibilité de l'existence d'isotopes ayant la même masse atomique et n'étant pourtant pas complètement identiques. St. Meyer et Schweidler (2) avaient développé des considérations analogues sur l'existence possible « d'isotopes d'ordre supérieur », qui pourraient se distinguer par une stabilité différente.

La découverte expérimentale d'un tel phénomène fut faite en 1921, époque à laquelle O. Hahn (3) a trouvé dans l'uranium X1 une radioactivité β jusqu'alors inconnue, qui décroissait avec une période de 6,7 heures en donnant l'uranium II. Ce fait fut interprété par Hahn en admettant l'embranchement suivant :

$$UX_1 \begin{matrix} \nearrow UX_2 \ (1{,}14 \text{ minutes}) \\ \searrow UZ \ \ (6{,}7 \text{ heures}) \end{matrix} \rightarrow UII$$

Ce schéma implique que les deux noyaux UX_2 et UZ, provenant de la décroissance par β^- d'un même noyau (UX_1) sont isotopes et isobares en même temps, et pourtant ils présentent des propriétés radioactives différentes (période, spectre β).

[1] Thèse Paris, soutenue le 11 juin 1951.

Il ne semble pas que le phénomène découvert par Hahn dans la famille naturelle de l'uranium ait attiré beaucoup l'attention des physiciens nucléaires, et dans l'édition de 1927 de la Radioactivité de S. Meyer et Schweidler on lit de nouveau que l'existence de tels noyaux « ist bisher nicht erwiesen ».

Ce cas restera donc pendant assez longtemps l'unique exemple connu, jusqu'à ce qu'en 1937 par suite du développement considérable de la physique nucléaire et grâce à la découverte du neutron et de la radioactivité artificielle, un nouvel exemple fut découvert avec l'isotope de masse 80 du brome dans les circonstances suivantes :

La grande facilité avec laquelle les neutrons lents provoquent des réactions nucléaires a incité Fermi et ses collaborateurs (4) à soumettre à un examen systématique tous les éléments du tableau de Mendelejeff. L'irradiation du brome naturel, qui est un mélange en proportions presque égales des isotopes de masse 79 et 81, faisait apparaître trois activités ayant les périodes :

18 minutes ; 4,5 heures ; 34 heures.

Or il était bien connu que les neutrons lents ne provoquent qu'un seul type de réaction nucléaire ([1]), la *capture radiative* suivant l'équation :

$$ {}^{M}_{Z}A + {}^{1}_{0}n \rightarrow C \rightarrow {}^{M+1}_{Z}A + \gamma \qquad (1)$$

le noyau cible A capte le neutron en donnant un noyau composé C fortement excité, qui dans un temps très court donne un noyau ayant le même Z (nombre de charge) que le noyau initial, en émettant en même temps un photon.

Dans le cas du brome on ne devrait donc s'attendre qu'à deux périodes au maximum, puisqu'il n'existe que deux isotopes stables de cet élément. L'existence d'une troisième période ne peut être interprétée que si l'on attribue à l'un des isotopes formés deux modes de désintégration différents et par conséquent deux périodes.

Une telle expérience ne permet évidemment pas de décider à quels isotopes doivent être associées les trois périodes observées. L'irradiation d'isotopes séparés (masse 79 ou 81) ou même d'un mélange de composition isotopique sensiblement différente de celle du mélange naturel aurait pu résoudre immédiatement le problème, mais il ne pouvait en être question à une époque où la séparation d'isotopes en quantités pondérables n'était pas encore envisagée pour les éléments autres que l'hydrogène ou quelques gaz légers. D'autres circonstances ont d'ailleurs concouru à la solution du problème, sans avoir recours

([1]) Un nouveau type de réaction par les neutrons lents fut découvert plus tard (1939) par O. Hahn : la fission des noyaux lourds (uranium).

à des longs et pénibles procédés d'enrichissement isotopique. Les réactions (γ, n) (5) et (n, $2n$) (6) donnèrent de même avec le brome naturel trois activités de périodes :

6 minutes ; 18 minutes ; 4,5 heures.

Comme ces deux réactions produisent les isotopes de masse 78 et 80, la comparaison de ce résultat avec le précédent conduit à la conclusion que les périodes 18 minutes et 4,5 heures doivent être associées toutes les deux à l'isotope ^{80}Br.

Deux ans plus tard Segré-Halford et Seaborg (7) en donnèrent une preuve expérimentale irréfutable en séparant les deux activités en question et montrant qu'elles appartiennent au même isotope de masse 80.

Après cette nouvelle découverte le phénomène de l'*isomérie nucléaire* commence à intéresser un plus grand nombre de chercheurs tant expérimentateurs que théoriciens ; le nombre de cas d'isomérie augmente rapidement en quelques années, si bien qu'aujourd'hui le phénomène n'est nullement considéré comme exceptionnel ; bien au contraire il est général et il constitue actuellement un des plus forts arguments en faveur d'une structure de la matière nucléaire, tout comme l'isomérie moléculaire de la chimie organique est une des preuves de la structure spatiale des molécules.

On possède en langue française deux importants travaux d'ensemble sur ce sujet : la thèse de A. Berthelot (8) et un article de P. Chanson (9). En littérature étrangère il faut citer la remarquable revue publiée récemment par Segré et Helmolz (10).

2. La conception actuelle du phénomène. — Suivant les idées introduites par Heisenberg on admet actuellement que tout noyau est un système de particules comprenant Z protons (Z = nombre de charge) et N neutrons (N = M-Z, M étant le nombre de masse). L'expérience quotidienne montre qu'un tel système n'est stable que pour des valeurs déterminées de Z et N, qui sont celles contenues dans le tableau périodique des éléments simples (par opposition à la notion d'élément chimique qui est un mélange d'isotopes). Un tel système stable des particules peut, suivant les principes de la mécanique ondulatoire, avoir un certain nombre d'états stationnaires d'excitation différente, et la vie moyenne de ces états se trouve par le calcul être de l'ordre de $\sim 10^{-9}$ sec.

Par suite de circonstances particulières il est pourtant possible que cette vie moyenne soit bien plus longue pour être effectivement observée. Ceci arrive par exemple s'il existe une règle de sélection interdisant la transition

état excité → état fondamental.

On dit alors que l'état excité est un état métastable, *isomérique* de l'état fondamental.

Ainsi le phénomène de l'isomérie s'identifie à la métastabilité d'un niveau énergétique du noyau, conception formulée pour la première fois par Weizsäcker (11), qui a donné en même temps l'explication théorique, en montrant qu'il est possible de rendre compte de l'ordre de grandeur des vies moyennes observées, en supposant une grande variation de spin pendant la transition.

3. Nature des rayonnements émis pendant la transition isomérique. — Considérons un noyau A pouvant exister sous deux états isomères : l'état fondamental E_0 d'énergie minimum (condition de stabilité) et un état métastable E_1 et supposons que, par un moyen quelconque, nous avons produit uniquement l'état E_1. Cet état peut évoluer vers un état plus stable de différentes manières ; nous ne considérerons ici que la transition directe $E_1 \to E_0$ que nous appellerons par anticipation *filiation isomérique*.

Cette transition ne peut s'effectuer que par émission d'un ou plusieurs photons, dont la fréquence sera donnée par la relation

$$h\nu = E_1 - E_0 \qquad (2)$$

(dans le cas d'un photon unique).

Le seul rayonnement émis pendant la transition isomérique serait donc un rayonnement de nature purement électromagnétique.

Pourtant un rayonnement d'un type différent (corpusculaire) peut aussi être émis, par suite de l'interaction du noyau avec son cortège électronique. L'énergie d'excitation du noyau E_1-E_0 peut être transférée, par l'intermédiaire du champ électromagnétique, à un électron du cortège, qui est alors projeté hors de l'atome, avec une énergie bien déterminée et égale à celle du photon (virtuel) diminuée de l'énergie de liaison de l'électron expulsé

$$E_e = E_\gamma - E_l \qquad (3)$$

Le phénomène qu'on observe alors est l'émission d'une ou plusieurs raies d'électrons monocinétiques (K, L, ...) ou *électrons de conversion*.

La mesure de l'énergie de ces électrons permet par la suite (en supposant connue l'énergie de liaison des électrons K, L, ...) de remonter à l'énergie du photon γ (énergie d'excitation du noyau).

Le phénomène de la *conversion interne* accompagne presque toujours celui de la transition isomérique et peut être total ou partiel suivant l'énergie d'excitation et la charge du noyau.

Un troisième type de rayonnement, non plus d'origine nucléaire, mais atomique, peut être également émis lors du réarrangement du

cortège électronique de l'atome après l'éjection de l'électron de conversion. La place vacante ainsi créée est remplie par un électron d'une des couches supérieures de l'atome, ce qui donne lieu à l'émission d'un rayonnement X.

Notons encore que ce rayonnement X peut à son tour arracher des électrons des couches plus éloignées de l'atome (effet Auger).

4. Caractères spécifiques de ces rayonnements. — Si l'isomérie des noyaux stables est relativement facile à mettre en évidence et à étudier, il n'en est plus de même quand l'état métastable, ou l'etat fondamental, ou les deux à la fois, sont radioactifs β ; aux rayonnements précédents se superposent dans ce cas les émissions propres de la radioactivité β et cette circonstance vient compliquer l'étude de l'isomérie. Il est donc intéressant de savoir si les rayonnements liés à l'isomérie peuvent être facilement différenciés de ceux émis par la radioactivité β.

1) *Les rayons* γ. — Les rayons γ d'origine nucléaire qui accompagnent souvent la radioactivité α et β sont habituellement des rayons durs dont l'énergie (variable suivant le cas) est rarement inférieure à 500 keV (limite supérieure $\sim$ 7 000 keV).

Par contre les rayons γ de la transition isomérique sont généralement mous, leur énergie ne dépassant qu'exceptionnellement la valeur de 500 keV. Leur caractère le plus spécifique est la plus ou moins grande conversion interne qu'ils subissent, phénomène qui est rare dans les rayons γ de radioactivité.

Notons encore que les rayons γ qui accompagnent un rayonnement β sont en coïncidence avec celui-ci, tandis que les rayons γ d'isomérie ne peuvent coïncider avec les rayons β d'un spectre.

2) *Les électrons de conversion.* — Nous avons vu précédemment que ce sont des électrons provenant des couches profondes de l'atome K, L, ... strictement monocinétiques, ce qui les différencie très nettement des électrons de la radioactivité β^-, qui sont distribués suivant un spectre continu d'énergie.

La détermination de l'énergie de ces électrons jointe à la constante de désintégration permet de savoir, comme Seaborg et Segré (12) l'ont fait remarquer, en se rapportant à la relation de Sargent (13) entre la constante radioactive et l'énergie maximum des spectres, s'il s'agit d'une radioactivité β ou non. Suivant cette relation, la plupart des spectres β^- de faible énergie sont associés à des périodes longues et par conséquent l'existence d'électrons mous liés à une période courte est une indication qu'il s'agit d'électrons de conversion et non d'un spectre continu.

Les mesures en coïncidences (14) peuvent aussi fournir des renseignements intéressants sur ce sujet.

3) *Les rayons X.* — Le rayonnement X émis pendant le réarrangement du cortège électronique, qui suit le phénomène de la conver-

sion interne, est un rayonnement caractéristique du spectre X de l'élément dont le noyau subit la transition ; il ne peut donc être confondu ni avec les rayons X émis par capture K (capture d'électrons orbitaux) ni avec les rayons X qui peuvent accompagner un spectre continu β^-. En effet, dans le premier de ces cas le rayonnement X est caractéristique de l'élément précédent, dans le deuxième cas il caractérise l'élément suivant de la classification périodique.

Les méthodes classiques de la physique des rayons X permettent donc la détermination du nombre atomique de l'élément émetteur et constituent le meilleur moyen d'identification d'une paire isomérique. Etant donné le petit nombre de rayons émis par les sources faibles couramment utilisées en radioactivité on emploie habituellement la méthode de l'absorption ou de la réflexion sélective (12).

5. La filiation isomérique. — En général, si l'on exclut les quelques cas d'isomérie observés avec les noyaux stables, celle-ci se trouve associée à une radioactivité β, qui la suit ou la précède. Nous ne nous occuperons ici que du cas particulier où la transition isomérique est suivie d'une radioactivité β, comme l'indique la figure 1.

Le noyau A possède un niveau métastable E_1 qui décroît par émission γ (et éventuellement d'électrons de conversion) en donnant l'état fondamental E_0 du même noyau, qui à son tour, par radioactivité β, se transforme en un autre noyau B, que nous supposerons ici à l'état fondamental stable (fig. 1).

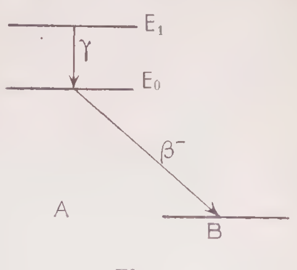


Fig. 1.

On se trouve donc dans une situation identique à celle qui se présente en radioactivité avec deux corps radioactifs en filiation, d'où le nom de *filiation isomérique* sous lequel est désigné ce cas particulier.

6. Rappel du problème radioactif de deux corps. — Rappelons brièvement les traits essentiels de ce problème, dont on aura besoin par la suite.

Soit la filiation radioactive :

$$A \underset{\lambda_1}{\overset{\beta}{\rightarrow}} B \underset{\lambda_2}{\overset{\beta}{\rightarrow}} C \quad \text{(stable)}$$

et supposons qu'à l'instant initial on soit en présence de $N_{1,0}$ noyaux de l'espèce A uniquement.

Les noyaux A se détruisent suivant la loi :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \tag{4}$$

en donnant autant de noyaux de l'espèce B. Comme il y a en même temps destruction des noyaux B, l'évolution de ceux-ci se traduit par l'équation :

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \tag{5}$$

qui admet dans les conditions initiales fixées l'intégrale générale bien connue :

$$N_2 = N_{1,0} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right). \tag{6}$$

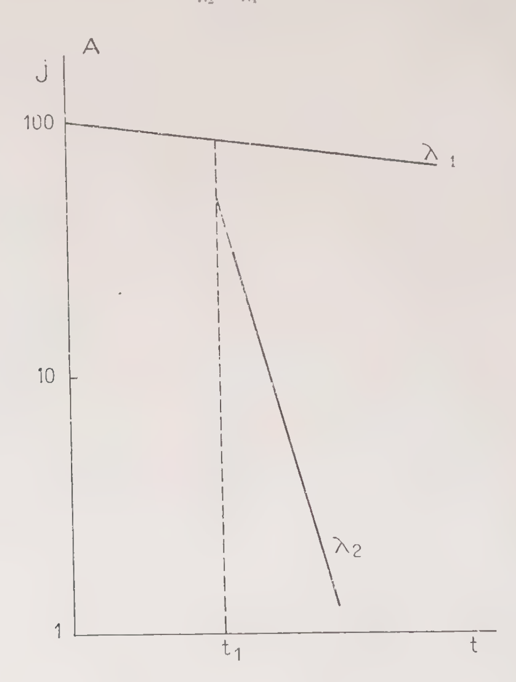


Fig. 2. — Décroissance de l'état fondamental (λ_2) après séparation à l'instant t_1 de l'état excité en équilibre de régime (λ_1).

Deux cas sont alors à considérer suivant que l'on a $\lambda_2 \gtrless \lambda_1$.

Le cas de $\lambda_2 < \lambda_1$ n'est pas intéressant ici ; la substance fille, formée à partir de la substance mère, décroît au bout d'un temps suffisamment long avec sa propre période.

Le cas de $\lambda_2 > \lambda_1$: la relation (6) montre alors que c'est le terme en $e^{-\lambda_2 t}$ qui décroît le plus rapidement, en devenant négligeable au bout d'un certain temps. La substance fille B décroît alors avec la période de la substance mère A. On dit dans ce cas qu'un « équilibre de régime » est établi entre les deux substances.

Supposons maintenant que A représente l'état métastable d'un noyau et B son état fondamental, qui est radioactif β. Pour obtenir la courbe d'évolution de l'activité de l'état fondamental en fonction du temps il faut éliminer le rayonnement de l'état métastable (ceci est facile quand l'état métastable émet un rayonnement γ pur que l'on mesure avec un compteur Geiger-Müller. En effet, l'efficacité du compteur pour un tel rayonnement est très faible et de l'ordre de quelques pour mille, quantité qui est négligeable et de l'ordre de grandeur des erreurs statistiques de comptage. Quand l'état métastable émet aussi des électrons de conversion il suffit d'interposer entre

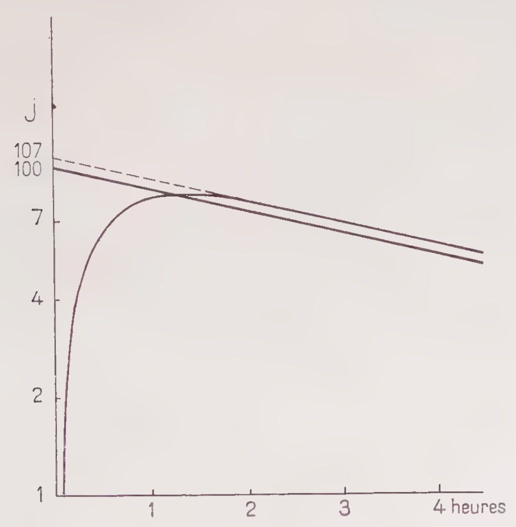


Fig. 3. — Evolution de l'activité β de l'état excité, après séparation de l'état fondamental à l'instant zéro.

la source et le compteur un écran d'épaisseur suffisante pour les éliminer complètement.)

Si donc à un instant t_1, postérieur à l'établissement de l'équilibre de régime, on sépare par un moyen quelconque les deux états et que l'on suive, en fonction du temps, l'évolution de l'activité de chaque fraction, on obtiendra les résultats suivants :

a) La fraction contenant l'état fondamental décroît avec sa période propre, c'est-à-dire avec la période courte, jusqu'à disparition complète. Ainsi, à partir du mélange des deux états qui décroissait avec la période longue, on obtient une fraction à période courte (fig. 2).

b) La fraction contenant l'état excité manifeste une activité, qui, nulle à l'origine (moment de la séparation), commence d'abord par

croître avec la période courte, atteint un maximum pour un temps $\tau = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \operatorname{Log} \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ et puis décroît avec la période longue (fig. 3).

Si la séparation de deux états n'est pas quantitative, la forme des courbes obtenues permet de calculer le *rendement de la séparation*.

7. Quelques aspects récents du problème de l'isomérie. — Les aspects théoriques du problème de l'isomerie ont été discutés en détail par A. Berthelot (8) et P. Chanson (9) ainsi que par Ségré et Helmolz (10) en même temps que le problème connexe de la conversion interne et les théories des modèles nucléaires. Depuis lors, un certain nombre de chercheurs se sont attaqués par les méthodes statistiques à l'ancien problème de l'abondance des espèces atomiques dans ses relations avec la stabilité et la structure des noyaux. Ces recherches sont encore en plein développement, mais un certain nombre de résultats particulièrement intéressants doit être retenu. Nous résumerons ci-dessous les principaux d'entre eux ayant trait à l'isomérie.

Déjà en 1940 Mattauch (15) avait énoncé les deux règles suivantes :

a) Il n'existe aucun cas d'isomérie parmi les noyaux pair-pair.

b) Tous les noyaux stables dont l'état fondamental possède un spin 9/2 présentent le phénomène d'isomérie.

La première de ces règles reste toujours valable, au moins en première approximation, puisqu'on ne connaît que 5 cas, pas tous absolument sûrs d'ailleurs, d'isomérie *p-p* pour plus de 75 paires isomériques (16).

Quant à la deuxième règle les résultats expérimentaux accumulés pendant les dernieres années (17) montrent qu'il y a isomérie quand le spin de l'état fondamental est, soit très petit (3/2, 1/2), soit très grand (11/2, 9/2, 7/2), de manière que la transition puisse se faire par un changement de spin de plusieurs unités.

D'autre part, il ressort des études statistiques récentes (17) que le phénomène d'isomérie se manifeste surtout dans deux régions bien définies entre N ou Z = 39-49 et N ou Z = 63-81. Il est particulièrement remarquable qu'il n'existe aucun cas d'isomérie dans la région des noyaux légers et les régions N ou Z = 50-70 et N ou Z = 82-117.

Les mesures des sections efficaces pour les neutrons rapides montrent de même que les noyaux avec 50 et 82 neutrons ont des sections efficaces extrêmement petites, conformément à l'idée que la densité des niveaux des noyaux composés formés à partir de ces nuclides est anormalement faible. Ceci indique que l'énergie de liaison dans ces cas est assez faible par rapport à celle des noyaux voisins pour justifier une discontinuité de la densité des niveaux (18).

Parallèlement l'idée déjà ancienne de l'existence possible de couches saturées de nucléons dans le noyau, a fait l'objet de nombreuses recherches (16, 17) qui tendent vers une représentation du noyau

analogue à celle du cortège électronique de l'atome. Dans son état actuel la théorie des couches saturées de nucléons ne prétend pas donner une interprétation complète du phénomène de l'isomérie, mais la préférence avec laquelle celui-ci se manifeste, pour les noyaux présentant des couches non complètement saturées de nucléons, est trop prononcée pour être attribuée au hasard.

CHAPITRE II

RÉACTIONS CHIMIQUES ACCOMPAGNANT LES TRANSMUTATIONS

1. Difficultés de séparation des noyaux isomères. — Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que les noyaux isomères sont quasi-identiques quant à leurs propriétés physiques et chimiques. Ce sont en effet des noyaux ayant les mêmes nombres de charge et de masse (isotopes et isobares), qui ne diffèrent entre eux que par une faible quantité d'énergie, équivalente à une masse inférieure à 10^{-5} unités de masse. Une telle différence est bien au-dessous du pouvoir de résolution des spectrographes de masse actuels et, par conséquent, elle ne peut être mise en évidence par ceux-ci.

On pourrait penser à appliquer pour la séparation des isomères les méthodes couramment utilisées pour les isotopes, autres que la spectrographie de masse, mais la coexistence du phénomène de l'isobarie rend impossible cette séparation.

Les méthodes physiques d'enrichissement isotopique sont, en effet, calquées sur les effets de la différence de masse, qui est ici négligeable pour conduire à un résultat positif.

Quant aux méthodes chimiques et physico-chimiques de séparation isotopique elles sont basées sur les très faibles différences des propriétés, telle la vitesse de réaction, la vitesse d'échange, etc..., qui si elles ne sont pas dues à la différence de masse en découlent pourtant directement, ayant leur origine à la différence d'énergie au zéro absolu des atomes isotopes.

Ainsi aucune de ces méthodes ne peut être appliquée dans le cas des noyaux isomères.

D'autre part la vie moyenne relativement courte des états isomériques constitue un autre obstacle non moins gênant.

Compte tenu de ces considérations la séparation des isomères apparaît donc *à priori* se heurter à des difficultés insurmontables par les méthodes mentionnées ci-dessus.

Il y a pourtant entre les isotopes et les isomères une différence assez notable, qui apparaît lorsqu'on considère non pas les noyaux eux-mêmes mais les édifices plus compliqués, atomes ou molécule

qui seuls ont une existence réelle et peuvent être soumis à l'expérimentation. Les atomes ou les molécules, contenant des atomes isotopes stables, peuvent exister l'un à côté de l'autre pendant un temps aussi long qu'on le voudra sans qu'aucune modification de quelque nature que ce soit puisse se manifester dans l'ensemble du système, qui constitue ainsi un système stable. Par contre un ensemble de molécules ou d'atomes contenant des noyaux isomères est un système instable, en ce sens qu'un noyau excité disparaît au bout d'un certain temps en se transformant en son état stable. Si donc on considère une entité chimique contenant les noyaux de l'espèce A à leur état excité, au fur et à mesure que la transition isomérique des noyaux A se poursuit on pourra constater une évolution du système, soit à cause de la transition elle-même, soit à cause des phénomènes secondaires qui l'accompagnent, conformément aux considérations développées au chapitre précédent.

Plus spécialement il est possible que tous les atomes dont le noyau a subi la transition ne se trouvent plus dans le même état dans l'entité chimique initiale, soit parce que leur valence n'est pas la même, soit parce que les forces qui assuraient leur liaison sont notablement modifiées, ce qui entraînerait la transformation de la molécule initiale en une autre pouvant présenter des propriétés chimiques ou physicochimiques complètement différentes. Dans ce cas la séparation de deux espèces moléculaires, qui est beaucoup plus facile, conduirait du même coup à la séparation des noyaux ayant subi la transition isomérique de ceux qui sont à l'état excité, si toutefois elle peut être réalisée assez rapidement par rapport à la vie moyenne.

2. Considérations générales sur les réactions chimiques qui accompagnent les réactions nucléaires. — Sans doute l'application des méthodes de la chimie en radioactivité et en physique nucléaire date de l'époque où M. et P. Curie se sont attachés à la recherche et l'isolement des éléments encore inconnus, qu'ils considéraient comme responsables de certaines anomalies rencontrées pendant le fractionnement de la pechblende. Pendant toute cette période les méthodes chimiques ont joué un rôle important pour le développement de la radioactivité.

En contre-partie les nouveaux éléments ont trouvé, grâce à leurs propriétés, une utilisation de plus en plus large dans les différents domaines de la chimie, surtout après la découverte de la radioactivité artificielle, qui a offert la possibilité de marquer presque tous les éléments de la classification périodique.

Naturellement en physique nucléaire on raisonne sur le noyau lui-même, seule région intéressant cette discipline, en le considérant comme un système isolé, dont les propriétés sont indépendantes du

cortège électronique ou de la liaison de l'atome correspondant à d'autres atomes voisins. Cette manière de voir, si elle ne traduit pas une idée naturelle, ne présente pourtant pour le physicien nucléaire aucun inconvénient, puisque la matière nucléaire est concentrée dans le noyau, qui se trouve à une très grande distance des électrons planétaires et des atomes voisins, distance qui est bien supérieure au rayon d'action des forces nucléaires, pour qu'il soit légitime de considérer le noyau comme un système « fermé ».

Il en est tout autrement si l'on désire suivre les modifications chimiques qui peuvent accompagner une réaction nucléaire ; le noyau ne peut plus être considéré à part (pour le chimiste par exemple aucun noyau, sauf celui de l'hydrogène, n'a une existence en soi) mais comme une partie constitutive d'un édifice plus complexe (atome, ion, molécule...) existant dans la nature et qui est soumis à l'action des particules transmutantes en vue d'y provoquer une réaction nucléaire.

Si les processus nucléaires présentent certaines analogies avec les réactions chimiques ordinaires, il y a entre ces deux genres de réactions deux différences fondamentales.

a) Le rendement des réactions nucléaires est très faible en comparaison à celui d'une réaction chimique, par suite de la petitesse des parties réagissantes par rapport à celles des atomes et des molécules. Cette particularité fait que parmi toutes les particules incidentes seul un petit nombre rencontre un noyau en y provoquant une réaction nucléaire ; la grande majorité perd son énergie par un processus de ralentissement dans la matière qu'ils traversent, sans entrer en réaction.

b) Les réactions nucléaires mettent en jeu des énergies d'un ordre de grandeur bien supérieur aux réactions chimiques. Pour ces dernières la chaleur de réaction, rapportée à une molécule, dépasse rarement 5 électrons-volts, tandis que la tonalité des réactions nucléaires Q s'évalue souvent en millions d'électrons-volts.

Il résulte de ce qui précède que le bombardement d'une substance par les particules transmutantes peut provoquer au sein de celle-ci, à côté des processus purement nucléaires qui sont des événements rares, des transformations physiques et chimiques entraînant des modifications plus ou moins profondes du milieu irradié.

En ne considérant que les réactions chimiques seules, on peut en distinguer deux catégories :

a) Réactions provenant de l'action directe des particules, qui ne participent pas à des processus nucléaires, sur le milieu irradié.

b) Réactions provoquées par suite du processus nucléaire lui-même.

La première catégorie fait actuellement l'objet d'un nouveau domaine de la chimie « la Chimie des Radiations », qui a connu pendant les dernières années un essor remarquable, grâce au dévelop-

pement de l'énergie nucléaire et des nouveaux problèmes qui s'y rattachent pour son utilisation pratique, ses applications et la protection des organismes vivants.

Les aspects essentiels de cette question et des théories qui s'y rattachent, surtout en ce qui concerne les solutions aqueuses, ont été traitées par M. Lefort (19) qui y apporta des contributions importantes. Un important article de revue sur les réactions induites par les radiations ionisantes a été récemment publié par Dainton (20).

Il n'est pas possible d'insister ici davantage sur ce sujet et nous nous occuperons plutôt de la deuxième catégorie des réactions.

3. Réactions chimiques provoquées par le processus nucléaire lui-même. — Considérons la réaction nucléaire générale :

$$^{A}_{Z}M_1 + a \rightarrow C^* \rightarrow ^{A'}_{Z'}M_2 + b + Q \qquad (7)$$

M_1 étant le noyau initial
M_2 le noyau final
C^* le noyau composé intermédiaire
a la particule incidente
b la particule émise
Q la tonalité de la réaction.

Suivant la théorie développée par N. Bohr (21) dans le domaine des faibles et moyennes énergies le mécanisme du processus nucléaire est le suivant : la particule incidente a vient frapper le noyau M_1 en perdant une partie de son énergie qu'elle transfère aux particules constitutives du noyau (nucléons), qui se trouvent à la surface de celui-ci, puis à mesure qu'elle pénètre dans la matière nucléaire la totalité de son énergie se trouve distribuée entre les nucléons du noyau composé C^* ainsi formé, qui est alors dans un état fortement excité. Cette énergie peut par la suite se concentrer « accidentellement » sur une seule particule b, qui est alors émise, en laissant un noyau résiduel M_2 plus ou moins excité. Si le noyau initial M_1 était à l'état de repos, il n'en est plus de même pour le noyau final M_2 ; en effet le départ de la particule b communique au noyau résiduel M_2 un recul, puisque l'énergie libérée par la réaction va être partagée entre ces deux particules (b et M_2) de manière à satisfaire à la condition de la conservation

$$E_{M_2} + E_b = E_a + Q \qquad (8)$$

Supposons maintenant que le noyau initial M_1, au lieu d'être libre, se trouve engagé dans une molécule chimique, et demandons-nous quel va être le sort de cette molécule après l'achèvement de la réaction nucléaire.

Avant de pouvoir répondre à cette question il est nécessaire de formuler quelques hypothèses concernant le comportement de la molé-

cule initiale pendant la durée du processus nucléaire. En effet, avant de nous préoccuper du sort de la molécule *après la réaction nucléaire* il est indispensable de s'assurer qu'elle n'a pas été modifiée *pendant la réaction nucléaire.*

Pour cela il faudrait que :

1re hypothèse : la formation du noyau composé n'affecte pas la structure de la molécule initiale.

Malheureusement cette hypothèse ne peut être soumise à un contrôle expérimental à l'état actuel de la technique. Théoriquement le noyau composé a une vie très brève et échappe à toute détection. A plus forte raison on ne peut connaître ce que devient la molécule jusqu'au moment de la formation du composé. Devant cette difficulté il devient nécessaire de chercher *a priori* quelles seraient les conditions indispensables à la validité de notre hypothèse et dans quelle mesure celles-ci peuvent être considérées comme satisfaites. Essayons pour cela d'analyser d'un peu plus près le processus nucléaire : la particule *a*, en s'approchant du noyau, se trouve d'abord soumise (si elle est électriquement chargée) à l'action du champ coulombien. Si cette action est assez forte pour dévier la particule le choc ne se produit pas, mais si la particule possède une énergie suffisante pour vaincre la barrière de potentiel qui entoure le noyau, le choc nucléaire se produit et le noyau composé ainsi formé prend toute l'impulsion de la particule incidente (conservation). Le calcul montre que le noyau composé peut alors acquérir une vitesse de l'ordre de 10^8 cm./sec., qui lui permet de parcourir une distance de l'ordre d'un diamètre atomique à moins de 10^{-14} sec. D'autre part la vie moyenne du noyau composé n'est pas bien connue. D'après Bethe (22) elle est longue comparativement au temps nucléaire naturel (= temps que met le neutron pour traverser le noyau) qui est de l'ordre de 10^{-21} sec. Si donc la vie moyenne du composé est supérieure à 10^{-14} sec., ce qui ne semble pas exclu, il pourra quitter la molécule avant même qu'il soit désintégré et notre première hypothèse n'est pas valable, la molécule étant détruite avant l'achèvement de la réaction nucléaire. Elle sera valable dans le cas où la vie moyenne du noyau composé sera nettement inférieure à 10^{-14} sec. et dans ce cas seulement. Elle serait alors générale.

L'état actuel de nos connaissances ne permettant pas une telle affirmation, cherchons s'il peut y avoir des cas particuliers où cette hypothèse puisse être considérée comme vraie.

Le seul cas possible nous semble celui des neutrons lents ou peu énergiques ($<$ 1 keV). En effet pour les neutrons thermiques par exemple ($\sim$ 0,025 e. v.) on peut raisonnablement négliger l'impulsion communiquée au noyau lors du choc ; pour ceux d'une énergie inférieure à 1 keV la vitesse du noyau composé est relativement

faible, pour qu'il puisse sortir de sa molécule avant sa désintégration.

Nous en conclurons que l'hypothèse formulée ci-dessus est en général valable pour les réactions provoquées par les neutrons peu énergiques. Dans tous les autres cas le choc nucléaire peut créer à l'intérieur de la molécule des forces capables de provoquer sa dissociation pendant la vie du noyau composé.

2e *hypothèse* : la désintégration du noyau composé n'a d'autre influence sur la stabilité de la molécule, que celle qui résulte de l'énergie cinétique du noyau résiduel M_2.

Ici encore un contrôle expérimental est impossible, à cause de la rapidité du processus nucléaire ; les réactions nucléaires les plus lentes étant achevées dans un temps de l'ordre de 10^{-13} sec. il devient très difficile de suivre les phénomènes. Mais l'indépendance complète entre le mode de formation du noyau composé et son mode de désintégration permet de supposer que toute perturbation possible de la molécule est postérieure à la désintégration du noyau composé et ne peut avoir d'autre cause que l'énergie de recul du noyau résiduel M_2.

On peut donc admettre que cette deuxième hypothèse est valable dans tous les cas ; elle l'est donc à plus forte raison dans les conditions où la première l'est aussi.

Disons encore que les deux hypothèses ci-dessus sont valables dans les cas des chaînes α ou β (pas de particules incidentes) telles qu'on les rencontre dans les familles radioactives naturelles et artificielles et dans certains produits de fission.

4. **Calcul des énergies de recul.** — Les calculs de la répartition de l'énergie libérée par la réaction nucléaire, entre la particule émise b et le noyau final M_2 ont été effectués par W. F. Libby (23) d'une part, et par R. R. Edwards et T. H. Davies (24) d'autre part, pour les cas les plus intéressants pratiquement.

Appelons M la masse du noyau de recul.

V sa vitesse.

m la masse de la particule b.

v sa vitesse.

Le noyau résiduel peut être considéré dans tous les cas comme une particule non relativiste ; il n'y aura donc pas lieu d'apporter les corrections de la relativité aux différentes quantités à calculer se rapportant à celui-ci. Il n'en est pas de même pour la particule b, qui doit être considérée en général comme relativiste.

Dans ces conditions le principe de la conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$M.V = m.v = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad (9)$$

avec :
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad (10)$$

L'énergie de la particule b est :
$$E = (m - m_0)c^2. \qquad (11)$$

En multipliant cette relation par $(m + m_0)$ on obtient :
$$E(m + m_0) = (m^2 - m_0^2)c^2 = m^2v^2 \qquad (12)$$

L'énergie de recul sera donc :
$$E_r = \frac{1}{2} MV^2 = \frac{1}{2} M \left(\frac{mv}{M}\right)^2 = \frac{m^2v^2}{2M} \qquad (13)$$

soit :
$$\boxed{E_r = \frac{E}{2M}(m + m_0)} \qquad (14)$$

Dans le cas où la particule b peut être considérée comme une particule non relativiste on a $m = m_0$ et la formule précédente se simplifie en :
$$\boxed{E_r = \frac{E}{M} m} \qquad (15)$$

5. Conclusions. — Le calcul montre que les noyaux de recul ont des énergies suffisantes pour rompre les liaisons chimiques qui maintiennent l'atome dans la molécule (rappelons que l'énergie de cette liaison est de l'ordre de l'électron-volt).

Dans le cas où la réaction nucléaire se fait par changement de Z la nature du nouvel atome formé aura aussi une grande influence sur la stabilité de la molécule, même si le noyau composé ne subit aucun recul, parce que les forces de liaison sont sans doute profondément modifiées. Le sort de la molécule initiale dépendra dans ce cas non seulement de l'énergie de recul mais aussi de la nature de l'espèce atomique formée par la réaction nucléaire.

Les résultats expérimentaux, peu nombreux, qu'on possède sur les modifications chimiques accompagnant les réactions nucléaires avec changement de Z ont été revus par M. Haissinsky (9). Nous n'insisterons ici que sur les réactions sans changement de Z, telle la capture des neutrons lents, pour laquelle les hypothèses formulées au § 3 sont valables.

L'énergie du photon émis par la réaction (n, γ) est voisine de 10 MeV (= énergie de liaison d'un neutron dans le noyau formé) et

le recul peut atteindre une énergie de plusieurs centaines d'électrons-volts, par conséquent bien supérieure à l'énergie des liaisons chimiques les plus fortes pour qu'une rupture de la molécule ait lieu dans tous les cas.

Il est intéressant de noter à ce propos une remarque de Suess (25) suivant laquelle cette rupture n'est pas toujours possible, si l'atome de recul se trouve lié à un atome beaucoup plus léger que lui.

6. **Effet Szilard et Chalmers.** — Considérons la réaction de capture

$$^{127}I + {}^{1}_{0}n \rightarrow C^{*} \rightarrow {}^{128}I + \gamma \qquad (16)$$

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire elle conduit à un noyau isotopique du noyau initial.

D'après la loi de la formation d'une substance radioactive le nombre d'atomes de ^{128}I formés pendant une irradiation de durée t est :

$$n = \frac{\sigma f KN}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (17)$$

correspondant à une activité de :

$$\left(-\frac{dn}{dt}\right) = \lambda n = \sigma f KN(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (18)$$

désintégrations par unité de temps.

$\lambda = \frac{0{,}693}{T}$ = constante radioactive (T = période),

σ = section efficace d'activation,

f = flux de neutrons par cm^2/sec.,

N = nombre d'atomes de l'élément cible,

K = abondance relative de l'isotope responsable de la réaction.

Dans le cas de l'iode il n'existe qu'un seul isotope stable, l'iode 127, donc K = 1. D'autre part : $\sigma = 6{,}25 . 10^{-24}$ cm^2 et $\lambda = 4{,}6 . 10^{-4}$ $sec.^{-1}$.

Le maximum d'activité qu'on puisse obtenir avec un flux de 10^{10} neutrons/cm^2/sec. est d'après (18) :

$$\left(-\frac{dn}{dt}\right) = \sigma f N \approx 37 . 10^{9} \qquad (19)$$

désintégrations par seconde et par atome-gramme, tandis qu'un atome-gramme du radioélément I^{128} pur donnerait :

$$\left(-\frac{dn}{dt}\right) \approx 28 . 10^{19} \qquad (20)$$

désintégrations par seconde, soit une activité 10^{10} fois plus élevée que l'activité maximum qu'on puisse obtenir dans les conditions précisées ci-dessus.

Ainsi après une activation à saturation on se trouve dans la situa-

tion suivante : un nombre d'atomes radioactifs d'iode 128 égal environ à 10^{14} se trouve formé dans un atome-gramme ($\sim 6{,}02.10^{23}$ atomes) d'iode, donc dilué dans un grand nombre d'atomes isotopiques inactifs. D'où la nécessité de concentrer les atomes radioactifs non seulement pour l'etude physique du radionuclide, mais aussi pour ses applications dans d'autres branches de la science. La période du corps formé étant dans ce cas courte (25 minutes) on ne peut employer aucune méthode classique de séparation isotopique; au contraire il y a tout intérêt à employer un procédé rapide, même si le rendement de celui-ci n'est pas excellent.

Szilard et Chalmers (26) ont réussi une telle séparation de la manière suivante : en irradiant par les neutrons lents de l'iodure d'éthyle, additionné d'une trace d'iode, ils ont remarqué qu'il était possible d'extraire une partie importante du radioélément formé, en agitant le composé irradié avec une solution très diluée de bisulfite de soude.

On retrouve ainsi dans la couche aqueuse plus de 50 0/0 de l'activité totale et si l'on prend quelques précautions pour réduire la solubilité de l'iodure organique dans l'eau (en épuisant par exemple la couche aqueuse par un solvant organique ne contenant pas d'iode) des facteurs d'enrichissement considérables peuvent être atteints en une seule opération. Erbacher et Philipp (27, 28, 29) obtiennent ainsi des facteurs de 10^7.

Récemment L. B. Magnusson (30) a réussi cette séparation isotopique en mettant en profit le recul du noyau Au^{198} formé à partir de l'or par réaction (n, γ).

La réaction de Szilard et Chalmers a joué un rôle important pour la concentration des radioéléments produits avec les faibles sources de neutrons dont on disposait avant la construction des réacteurs nucléaires et un nombre important de travaux ont été faits dans divers pays. Quoique les moyens modernes aient beaucoup diminué l'intérêt pratique de cette technique, l'explication de son mécanisme et la grande diversité des problèmes qu'il soulève reste encore aujourd'hui un sujet d'actualité.

La formulation :

$$C_2H_5I^* \rightarrow C_2H_5 + I^* \qquad (21)$$

permet de saisir la raison de cette concentration des atomes radioactifs, mais quelle est la forme chimique de ces atomes, que devient le radical C_2H_5 restant, pourquoi ne peut-on extraire toute l'activité, quel est le moyen le plus efficace d'extraction ? Ce sont des problèmes dont l'intérêt ne peut être méconnu.

Le premier fait, depuis longtemps reconnu, est que l'extraction du radioélément par la réaction Szilard et Chalmers n'est jamais totale en phase condensée.

On définit habituellement la *rétention* par la relation :

$$R = \frac{\text{activité non extraite (résiduelle)} \times 100}{\text{activité totale}} \qquad (22)$$

Ce rapport varie dans des larges limites suivant la nature chimique du composé irradié, l'agent extracteur, l'état physique, les conditions physicochimiques, etc.

D'autres facteurs encore mal connus viennent souvent perturber l'ensemble des phénomènes (9, 23).

En phase gazeuse ou en solution la rétention tend vers zéro (23) et l'addition de certaines substances en petite quantité la diminue sensiblement (31).

La détermination de la forme chimique de l'atome de recul est rendue très difficile à cause des très faibles concentrations et de l'évolution ultérieure possible de celui-ci.

Mais si l'on ne peut actuellement rien dire de l'état chimique de l'atome au moment précis où il quitte la molécule, il est possible d'en avoir une idée quelques instants après l'acte primaire de l'éjection.

Comparons par exemple les rendements de l'extraction du radio-iode, à partir de l'iodure d'éthyle irradié, par différents agents extracteurs tels qu'ils sont réunis dans le tableau suivant :

Agent extracteur	Extraction de I o/o
Eau distillée	48
Solution de Na_2SO_3 (0,05 o/o) .	64
Solution de KI (0,05 o/o). . .	59
Gel de silice	58

Ces extractions étant effectuées dans des conditions aussi identiques que possible, on voit que le rendement est du même ordre de grandeur, quel que soit l'agent utilisé. On peut donc en conclure avec Erbacher et Philipp (27) que l'atome d'iode quelques instants après le recul se trouve sous forme d'ions négatifs I^-. En effet, s'il était à l'état d'atomes libres ou de molécules on n'aurait pu en extraire qu'une petite quantité, étant donné la solubilité beaucoup plus grande de l'iode atomique ou moléculaire dans l'iodure d'éthyle que dans l'eau ou les solutions aqueuses diluées (coefficient de distribution).

D'autre part, dans cette même hypothèse, l'extraction par la solution bisulfitique aurait dû être beaucoup meilleure que par les autres

réactifs, vue l'action réductrice de cette solution vis-à-vis de l'iode atomique ou moléculaire.

Ces résultats suggèrent que l'eau a une action prépondérante dans l'extraction en dissolvant très facilement les ions I^-, beaucoup moins solubles dans l'iodure d'éthyle.

Dans le même ordre d'idées, si l'on ajoute une petite quantité d'iode métalloïdique à l'iodure d'éthyle soit avant, soit après l'irradiation, le rendement de l'extraction ne se trouve pas sensiblement modifié, aux erreurs expérimentales près. Or si le radioiode libre se trouvait à l'état atomique il s'échangerait rapidement avec l'iode déjà en solution et le rendement de l'extraction, par Na_2SO_3 du moins, devrait être beaucoup meilleur. Ceci constitue donc un argument supplémentaire en faveur de la forme ionique du radioiode.

Les extractions précédentes étant effectuées cinq minutes après la fin de l'irradiation, qui durait deux heures, on ne peut évidemment pas en tirer des conclusions quant à l'évolution de l'atome de recul au cours de l'irradiation, ce temps étant beaucoup trop long pour permettre de saisir un phénomène rapide éventuel.

D'autre part, on pouvait penser, qu'en effectuant l'extraction au fur et à mesure de la formation du radioiode, il serait possible d'améliorer le rendement.

Nous avons alors procédé de la manière suivante : l'iodure d'éthyle, mélangé à la quantité voulue d'agent extracteur, est soumis à une forte agitation et on ne met en place la source des neutrons qu'une fois le mélange bien homogénéisé, sans interrompre l'agitation pendant l'irradiation. A des intervalles de temps réguliers (toutes les demi-heures) on fait alors des prélèvements du mélange et on procède à la séparation des phases et la détermination du rendement de l'extraction. Celui-ci ne varie pas sensiblement, mais reste du même ordre de grandeur que dans les expériences précédentes. Il en résulte que quelle que soit la forme de l'atome de recul au moment de son éjection de la molécule, il évolue rapidement vers la forme ionique I^-. On peut en outre en conclure que les phénomènes responsables de la rétention (recombinaison...) sont assez rapides, pour ne pas modifier le rendement pendant l'irradiation. En effet si l'on étudie la variation du rendement en fonction du temps de l'irradiation, avec une faible source de neutrons (500 mc Ra-Be), on voit que celui-ci reste remarquablement constant pour des temps de quelques heures.

7. Interprétation théorique. — La plupart des faits expérimentaux concernant le comportement des atomes de recul s'interprètent d'une manière assez satisfaisante par la théorie élémentaire élaborée par Libby (23).

Malgré son attrayante simplicité la théorie de Libby ne constitue qu'une première approximation pour l'explication de la cinétique

des atomes de recul. En particulier il ne semble pas légitime de négliger complètement les effets de l'action des rayonnements sur le système irradié. Même avec les sources faibles de neutrons, comme les sources (Ra-Be), on constate qu'il y a des effets chimiques observables autres que ceux ayant leur origine au processus nucléaire lui-même. Pendant l'irradiation des halogénures organiques par exemple, il y a libération de quantités notables d'halogène dont la réaction nucléaire ne peut rendre compte.

D'autre part, et dans le cas le plus favorable d'une source de Ra-Be de l'ordre du curie, en ne considérant qu'un seul photon γ, par neutron, émis, la faible section efficace de la réaction nucléaire, montre que pour un seul atome transmuté, un très grand nombre de photons traverse la matière irradiée, en y abandonnant une quantité d'énergie suffisante pour créer plusieurs paires d'ions et de particules excitées (atomes et molécules) pouvant réagir avec l'atome de recul.

Il n'est pas dans notre intention de traiter ici de l'interaction entre la matière et les rayonnements, mais nous voudrions simplement insister sur le fait qu'elle ne saurait être négligeable, pas plus d'ailleurs que les neutrons ne participant pas à des processus nucléaires, qui sont capables d'initier de nombreuses réactions chimiques, comme il a été montré par M. Magat et ses collaborateurs (32).

Remarque. — Il nous semble utile d'indiquer ici, sur un exemple précis, comment on peut utiliser la relation (18) à l'analyse qualitative : nous considérerons pour cela la détermination d'une petite quantité de brome à côté des quantités importantes d'iode. En activant à saturation le mélange en question on obtient pour un même flux f de neutrons :

$$\left(-\frac{dN}{dt}\right)_{\text{iode}} = \sigma_1 f N_1 k_1 \rho_1 \qquad (24)$$

$$\left(-\frac{dN}{dt}\right)_{\text{brome}} = \sigma_2 f N_2 k_2 \rho_2 \qquad (25)$$

ρ_1 et ρ_2 étant deux facteurs tenant compte de la géométrie et de l'efficacité du compteur pour les rayonnements correspondants.

D'où :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\left(-\frac{dN}{dt}\right)_{\text{iode}}}{\left(-\frac{dN}{dt}\right)_{\text{brome}}} \frac{\sigma_1 k_1 \rho_1}{\sigma_2 k_2 \rho_2} \qquad (26)$$

relation qui donne directement le rapport du nombre d'atomes d'iode sur le nombre d'atomes de brome dans le mélange à analyser, si l'on connaît les sections efficaces et les facteurs ρ_1 et ρ_2.

Dans le cas présent on a d'après les tables :

$$\sigma_1 = 6{,}8.10^{-24}\ \text{cm}^{-1}$$
$$\sigma_2 = 3{,}0.10^{-24}\ \text{cm}^{-1}$$
$$k_1 = 1$$
$$k_2 = 0{,}5.$$

Les plus difficiles à déterminer sont les facteurs ρ_1 et ρ_2. Pour y parvenir on peut utiliser pour la mesure une géométrie fixe ; les facteurs ρ_1 et ρ_2 se réduisent alors aux efficacités correspondantes. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de déterminer de façon absolue les efficacités du compteur pour les rayonnements β, puisque seul le rapport $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ intervient. Etant donné que l'énergie maximum des spectres β de l'iode 128 et du brome 80 est très sensiblement la même (2,00 M. e. V.) ce rapport dépend de la forme du spectre seulement. Il est alors facile de construire les courbes d'absorption de deux spectres et d'en déduire le rapport $\frac{\rho_1}{\rho_2}$ pour l'épaisseur utilisée. Dans les conditions expérimentales que nous avons travaillé on peut prendre avec une bonne approximation $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1$.

En decomposant la courbe expérimentale on obtient bien deux périodes propres et l'extrapolation à l'origine nous donne pour la quantité du brome (impureté)

1 atome de brome pour 21 000 atomes d'iode

quantité que l'analyse chimique est incapable de mettre en évidence.

Notons que P. Süe (33) en travaillant dans des conditions différentes trouve dans le même échantillon 1 atome de brome pour 17 000 atomes d'iode.

CHAPITRE III

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ACCOMPAGNANT LA TRANSITION ISOMÉRIQUE

1. Considérations générales. — La transition isomérique n'est pas une réaction nucléaire proprement dite pour pouvoir y appliquer directement les considérations développées dans le chapitre précédent. La nature des rayonnements émis permet pourtant de traiter ce phénomène soit comme une capture radiative, soit comme une conversion interne, suivant que le photon de la transition n'est pas converti ou l'est complètement.

La faible énergie des photons de désexcitation de l'état métastable

donne dans les deux cas, des énergies de recul faibles et nettement inférieures aux énergies des liaisons chimiques. Ainsi par exemple, dans le cas du Brome 80, qui émet un photon de 49 Kev, l'énergie de recul est de 0,015 e. v. s'il n'y a pas de conversion et de 0,035 pour une conversion totale dans la couche K, valeurs bien inférieures à l'énergie de la liaison C-Br, qui est de 2,70 e. v. environ.

Pourtant les données expérimentales montrent que des modifications chimiques importantes accompagnent le phénomène de l'isomérie, laissant le noyau résiduel, suivant les conditions expérimentales, dans un état chimique différent de son état initial. Plus particulièrement, les phénomènes produits par la perturbation du cortège électronique et le réarrangement ultérieur de l'atome, semblent jouer un rôle important sur la nature chimique de celui-ci, son état de valence et son comportement après la transition.

Avant de discuter les différents mécanismes, qui ont été proposés pour rendre compte de ses effets, il nous semble utile de résumer d'abord l'ensemble des résultats expérimentaux qu'on possède actuellement.

2. Méthodes de séparation des isomères nucléaires. — *a*) La première séparation isomérique fut effectuée en 1939 par Segré-Halford et Seaborg (7) dans le cas du Brome 80. Ces auteurs, pensant que même dans le cas où le recul est insuffisant pour rompre les liaisons chimiques, il pourrait tout au moins produire une activation locale de la molécule, capable d'amener celle-ci à une dissociation ultérieure, ont synthétisé du bromure de butyle tertiaire, en saturant l'alcool butylique correspondant par l'acide bromhydrique marqué. Le produit ainsi obtenu est soumis à l'hydrolyse pendant 1 heure à la température de 0° C, en présence d'alcool méthylique à 75 o/o. Le bromure n'ayant pas réagi est ensuite extrait du mélange par le benzène et dans la phase alcoolique on précipite l'acide bromhydrique formé par le nitrate d'argent. Le précipité de AgBr montra une activité décroissante avec la période de 18 minutes, suivie d'une petite queue de 4,5 heures, indiquant ainsi une bonne séparation de deux états isomères.

La même méthode fut appliquée par de Vault et Libby (34). Le Roux, Lu et Sugden (35) ont utilisé une méthode analogue.

Après la découverte de l'isomérie du tellure (36, 37) et du sélénium (38) cette méthode fut de nouveau appliquée avec succès. Par contre elle conduisit à un résultat negatif dans le cas du zinc 69 (39, 40), qui fut interprété par la suite (41) comme étant dû à la faible conversion du photon émis par ce nuclide.

b) Un autre phénomène conduisant à une séparation isomérique fut observé par Fairbrother (42) et Imre (43) a réussi la même séparation par adsorption.

Segré (10) a même pu obtenir une concentration de l'isomère fon-

damental du brome sur une plaque d'argent simplement plongée dans le bromo-benzène.

c) La grande réactivité du brome fondamental libéré après la transition isomérique a amené Willard et Wisconsin (44) à l'hypothèse que celui-ci se trouve sous forme d'ion positif Br^+ ou Br_2^+, opinion adoptée par De Vault et Libby (45) d'une part, par Daudel et collaborateurs (46), d'autre part.

d) Dans le même ordre d'idées Coryell et ses collaborateurs (47) ont récemment rapporté un grand nombre des résultats expérimentaux, montrant la complexité de l'ensemble des phénomènes, qui suivent la transition isomérique du tellure.

e) L'état électrique de l'atome, dont le noyau a subi la transition, a été mis en profit pour la séparation des isomères par Capron, Stokkink et van Meerssche (48) au moyen d'un champ électrique.

Un résultat analogue a été obtenu par Koski (49) et la méthode fut améliorée par l'école russe (50) et appliquée à l'étude du mécanisme du phénomène. Tout récemment elle fut appliquée avec succès dans le cas de l'indium (51) et du brome (52).

3. **Les interprétations théoriques.** — Les résultats expérimentaux mentionnés au paragraphe précédent prouvent que des modifications chimiques importantes accompagnent la transition isomérique ; pourtant l'énergie de recul est généralement beaucoup trop faible pour rendre compte de ces modifications.

Une activation locale de la molécule pouvant conduire à une dissociation ultérieure, comme cela a été d'abord suggéré par Halford-Seaborg et Segré (7), lors de leurs premières expériences, ne peut pas interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux existants, et a été abandonnée par la suite, une fois reconnu que la conversion interne est un facteur déterminant dans tout procédé de séparation des isomères. Les expériences de Seaborg-Friedlander et Kennedy (41) ont en effet montré qu'il est impossible d'obtenir une séparation des isomères du zinc, dans des conditions identiques à celles qui ont conduit à une bonne séparation des isomères du brome, du sélénium et du tellure ; ce fait a été interprété par ces auteurs comme étant dû à la très faible conversion du photon émis par la transition du zinc.

Il a donc fallu avoir recours à d'autres mécanismes capables d'expliquer l'ensemble des données expérimentales.

Fairbrother (42), Willard et Wisconsin (44) ainsi que Seaborg-Friedlander et Kennedy (41) s'accordent à imputer la rupture des liaisons à une forte excitation électronique de la molécule initiale, résultant du départ de l'électron de conversion, qui est très rapide par rapport à la période de vibration moléculaire. La molécule, dans l'état fondamental, peut alors passer, à cause du changement rapide de la charge, à un état de prédissociation qui se dessocierait dans

une période vibratoire, sans revenir à l'état normal (principe de Franck et Condon (10)).

D'autres mécanismes peuvent être évoqués, en considérant l'ensemble des phénomènes auxquels donne lieu le départ d'un électron de conversion.

L'émission d'un électron K par exemple est suivie du remplissage de la place vacante par un électron L avec émission d'un quantum X et ainsi de proche en proche jusqu'à disparition finale d'un électron de valence.

D'autre part, la conversion du quantum X, conduit à l'éjection d'un électron Auger et la répétition de ce processus peut priver l'atome de plusieurs de ses électrons extérieurs. La répulsion électrostatique provoquée par cette accumulation des charges positives est alors assez forte pour rompre la liaison chimique. Daudel et al. (46) pensent que les molécules ionisées, produites par le départ d'un électron K, sont dans un état d'excitation pouvant conduire à une dissociation avec production d'un atome accéléré.

Malheureusement il ne s'agit là que des mécanismes purement hypothétiques, les expériences ne permettant pas de décider en faveur de l'un plutôt que d'un autre.

Une chose semble certaine : c'est que la conversion interne joue un grand rôle pour la séparation des états isomères. De Vault et Libby (52) ont même proposé une méthode de mesure du coefficient de conversion $\alpha \left(\alpha = \frac{Ne}{N\gamma}\right)$ par détermination du pourcentage de l'activité extraite. Dans le cas où toute molécule, qui subit la transition isomérique par voie de conversion, serait décomposée et extraite on aurait en effet (10) :

$$\alpha = \frac{P}{1 - P} \tag{29}$$

Ceci implique que le rendement de l'extraction chimique est quantitatif (100 o/o); autrement la valeur obtenue pour α doit être considérée comme approximative, donnant un ordre de grandeur.

DEUXIÈME PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1. **Les échangeurs d'ions.** — *a*) Généralités. — Les échangeurs d'ions synthétiques sont des produits de condensation des phénols ou des amines (phénoplastes et aminoplastes) contenant des groupements

— OH, — COOH, — SO_3H, NH_2 ... capables d'échanger facilement leurs ions au contact d'une solution. Ce sont des substances résineuses particulièrement insolubles dans l'eau et les solvants usuels. Leur grande capacité d'échange et la rapidité avec laquelle l'équilibre ionique s'établit entre les phases en contact ont été fortement appréciées non seulement par l'industrie, qui les utilise en grandes quantités (purification des eaux, etc.) mais aussi par les chercheurs des laboratoires. A l'heure actuelle ces « zéolithes organiques » constituent un outil de laboratoire d'une souplesse et d'une maniabilité extraordinaire, jointes à une finesse et une précision rarement atteintes.

Nous n'insisterons pas sur l'historique du développement de ces produits, ni sur leurs propriétés et caractéristiques commerciales, ni sur le traitement préliminaire qu'il est nécessaire de leur faire subir avant l'utilisation. La bibliographie des dernières années abonde en renseignements de cette nature (54).

Deux constantes importantes sont à connaître du point de vue chimique :

1) *La capacité de combinaison* exprimée en milliéquivalents d'ion fixé au maximum par gramme de résine sèche. Cette quantité est une constante caractéristique pour chaque ion dans les conditions expérimentales choisies et peut être déterminée facilement par analyse.

2) *La vitesse d'échange*, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle la réaction

$$RH + M^+ = RM + H^+ \qquad (30)$$

approche de l'équilibre.

(R = radical organique de la résine, M^+ Cation).

Les méthodes de détermination de cette constante ont été exposées en détail dans la littérature et il est inutile d'insister davantage ici.

b) Technique d'utilisation. — L'appareillage expérimental et la technique d'utilisation des échangeurs d'ions sont extrêmement simples. Pour l'étude de l'équilibre ionique il suffit tout simplement de mettre en contact une masse connue de résine avec un volume également connu de la solution à étudier et après un temps d'agitation suffisamment long pour l'établissement de l'équilibre, de procéder à l'analyse de l'une des phases.

L'application la plus large des échangeurs d'ions dans le laboratoire est celle de la séparation des différents ions. Les beaux succès réalisés dans ce domaine par l'école américaine dans le cadre du « plotonium project » témoignent de la puissance extraordinaire de la méthode. Pour la première fois la séparation si difficile des métaux du groupe des terres rares a été effectuée avec une aisance et un degré de pureté jamais atteints jusqu'à présent.

La technique est encore fort simple : l'échangeur, sous une forme

appropriée, se trouve dans une colonne verticale au travers de laquelle on fait circuler, du haut en bas ou *vice-versa*, la solution contenant les ions à séparer, qui par échange avec le groupe cationique de la résine se trouvent absorbés au sommet de la colonne. La séparation est ensuite effectuée, comme en chromatographie, en éluant avec une solution appropriée. L'affinité de la résine étant différente pour chaque ion, il en résulte qu'au fur et à mesure de l'élution chaque ion se déplace le long de la colonne avec une vitesse différente, jusqu'à la séparation complète, si la longueur de celle-ci a été prévue suffisamment grande.

Si alors on porte la concentration de chaque ion à la sortie en fonction du volume de l'éluat, on obtient une courbe, dite « courbe d'élution » dont la forme se rapproche d'autant plus de la courbe de Gauss que l'élution a été effectuée plus près de l'équilibre. Par contre en opérant loin de l'équilibre, la courbe se déforme en devenant assymétrique.

c) Théorie de la colonne. — La forme de la courbe d'élution a été calculée théoriquement par A. J. P. Martin et R. L. M. Synge (55) d'une part et par S. W. Mayer et E. R. Tompkins (54) d'autre part, en considérant la colonne chromatographique comme analogue à une colonne à distillation. Il est en effet bien connu qu'une colonne à distiller peut être considérée comme étant constituée d'un certain nombre de plateaux d'une hauteur équivalente à celle d'un plateau théorique, appelé couramment H. E. P. T. (= hauteur équivalente d'un plateau théorique).

Une méthode plus simple de L. A. Matheson (56) donne d'ailleurs avec une bonne approximation pour le nombre P de plateaux :

$$P = \frac{2(C+1)}{C} \frac{F_{max}}{W} \approx 2 \cdot \frac{C^2}{W^2} \tag{31}$$

W étant la demi-largeur de la courbe d'élution à l'ordonnée $\frac{1}{e}$ du maximum et C le coefficient de distribution.

Les auteurs précédents ont soumis cette théorie à un contrôle expérimental et l'accord a été excellent ; d'autres vérifications sont venues par la suite confirmer ces résultats. Nous croyons utile de noter encore, sans entrer dans les détails, qu'une méthode graphique très élégante a été développée par Mayer et Tompkins pour calculer le degré de séparation ainsi que la quantité de la substance éluée.

Le nombre de plateaux théoriques qu'une colonne peut présenter dépend de plusieurs facteurs. Comme il fallait s'y attendre il est directement proportionnel à la hauteur de la colonne et ne semble pas dépendre beaucoup du diamètre, du moins dans le domaine des faibles concentrations. Le facteur le plus important est la vitesse d'écoulement ; le nombre de plateaux est d'autant plus grand que

celle-ci est plus faible et tend vers une limite supérieure atteinte pour une vitesse d'écoulement telle que l'équilibre d'échange soit réalisé dans chaque plateau.

L'influence de la température et de la grosseur des grains a également été étudiée ainsi que la forme des isothermes d'adsorption (54).

Le nombre de plateaux d'une colonne a une grande importance quand il s'agit d'effectuer des séparations difficiles comme par exemple les métaux des terres rares ou les alcalins. Pour des ions très différents un petit nombre de plateaux est souvent suffisant.

d) Quelques applications. — Parmi les nombreuses applications des échangeurs d'ions dans le laboratoire nous ne mentionnerons ici que celles qui intéressent plus spécialement la chimie nucléaire.

Un des problèmes d'une importance accrue pendant les dernières années est celui de la séparation des traces des radioéléments produits à l'aide des différentes particules transmutantes. L'étude de ces éléments nécessite la préparation de sources extrêmement minces, afin d'éviter l'absorption des rayonnements par la source et les phénomènes très gênants de la diffusion (simple et multiple). A l'aide des échangeurs d'ions il est possible d'atteindre ce résultat pour les nombreux nuclides produits par les réactions nucléaires avec changement de Z.

Ainsi par exemple nous avons pu (57) séparer la quantité impondérable de Na^{22} produit par deutons sur une cible de magnésium, en éluant le mélange adsorbé sur une colonne d'amberlite IR100 avec une solution $n/10$ d'acide chlorhydrique ou perchlorique. Les sources ainsi préparées étaient difficilement visibles à l'œil nu.

Nous avons cru utile d'étendre cette étude à la séparation si difficile des métaux alcalins Na, K, Rb et Cs avec de très bons résultats (58) en éluant de même par ClH $n/10$ — $1n$.

De même il est possible dans certains cas de séparer de la sorte des radioéléments produits par la réaction (n, γ) sans addition d'entraîneur. Ainsi en irradiant par les neutrons lents un composé complexe de cobalt (nitrate de cobaltihexamine) on sait que les atomes ayant subi le recul γ peuvent être séparés du cobalt complexé par effet Szilard et Chalmers (59) en les précipitant par la soude après addition d'un entraîneur. L'adsorption de la solution sur une colonne de résine amberlite IR100 et l'élution par ClH $n/5$ montre que seuls les atomes de recul sont élués, l'ion complexe $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ nécessitant une concentration d'acide beaucoup plus forte ($3n$).

2. Technique des irradiations. — Les noyaux isomères utilisés dans le présent travail ont été produits uniquement par capture radiative, soit au moyen de la source de 500 mc de Ra Be du laboratoire de

Chimie nucléaire du Collège de France, soit par irradiation au cyclotron. Depuis la mise en marche de la pile de Châtillon, les irradiations furent effectuées presque exclusivement dans un des canaux thermiques de la pile.

Les irradiations à la source ont été effectuées en entourant celle-ci de toutes parts d'une épaisseur de paraffine de 5 cm., le composé irradié étant placé dans un récipient à fond large, afin d'utiliser au mieux le flux ascendant.

De même, pendant les irradiations au cyclotron le composé irradié est entouré de toutes parts d'une épaisseur de 5 cm. de paraffine. Les neutrons sont ceux produits par la réaction $Li^7(d, n)Be^8$ (Q = 15,2 MeV).

Les irradiations à la pile ont été effectuées suivant la technique employée par les services du Fort de Châtillon.

3. Les mesures. — Les mesures de radioactivité sont faites uniquement au compteur Geiger-Müller, du type Collège de France, à coque d'aluminium de 1/10 mm. d'épaisseur, à remplissage 1 mm. de Hg d'alcool + 9 mm. de Hg d'argon.

Les compteurs utilisés pour les mesures quantitatives avaient de très bonnes caractéristiques, palier de 150-300 volts, pente inférieure à 3 o/o pour 100 volts, point de fonctionnement entre 950 et 1 100 volts suivant le cas.

Le mouvement propre ne dépassait jamais 10 imp./min.

Le numérateur d'impulsions ne donnait pas de pertes aux différents taux de comptage utilisés. Toutefois nous avons déterminé les pertes aux différents taux de comptage par la méthode classique de décroissance d'un échantillon d'iode 128 (période 25 min.). La courbe de décroissance expérimentale ne commence à dévier de la pente théorique qu'à partir du taux de 16 000 imp./min., avec une perte de 5 o/o seulement à 20 000 imp./min.

Pour le contrôle de la stabilité des appareils et des compteurs on procède à des vérifications toutes les 30 minutes, en mesurant un étalon d'oxyde d'urane.

Les erreurs statistiques de comptage ont été calculées par la loi en $\sqrt{2N}$, toutefois chaque fois que les mesures avaient un sens quantitatif nous avons mesuré au moins 12 000 impulsions (erreur relative $\sim$ 1,5 o/o).

Deux dispositifs de mesure différents ont été employés suivant qu'il s'agissait des mesures d'échantillons solides ou liquides.

Les échantillons solides sont mesurés à géométrie fixe dans un dispositif approprié, après avoir été déposés sur un support de plexiglas ou de laiton rentrant dans les encoches pratiquées dans le bloc porte-compteur avec un jeu $< 0,1$ mm. Tous les échantillons sont recouverts d'une couche de cellophane adhésive de 10 mg./cm².

Dans les cas où il était nécessaire de faire des mesures d'activité spécifique nous avons adopté la méthode développée par M. Haïssinsky et B. Pullmann (60) dite de la « couche épaisse » non pas à cause des difficultés de préparation des sources minces, mais à cause de la courte période (cas du Br^{80}) qui ne permettait pas un long traitement pour la préparation de telles sources. Nous avons tenu compte du fait qu'on favorisait ainsi beaucoup les rayonnements γ, afin d'apporter les corrections s'il y avait lieu. Pour la préparation des sources on prenait toujours la même quantité de matière (à 1 0/00 près) qu'on comprimait dans un cylindre de fer au moyen d'une presse hydraulique, toujours à la même pression. La substance à comprimer était d'ailleurs placée entre deux disques d'aluminium de 1/20 mm. d'épaisseur, facilement détachables après compression. Nous avons veillé soigneusement à ce que la pastille obtenue présente une hauteur supérieure au parcours maximum du rayonnement β. La pastille rentre à frottement doux dans un trou environ du même diamètre que celui pratiqué sur le support de laiton, de manière à avoir une géométrie facilement reproductible d'un échantillon à l'autre.

Dans le cas où l'activité de l'échantillon mesuré dépassait 10 000 imp./min. on pouvait éloigner celui-ci du compteur grâce au jeu d'encoches dans le support du compteur.

Quand cela n'était pas possible, à cause d'une activité exagérée, on mesurait à travers un filtre convenable d'aluminium (toujours le même).

Les échantillons liquides étaient placés dans des récipients à double paroi dans lesquels le compteur entrait sans résistance. La paroi intérieure était étirée en soufflant pour la rendre aussi mince que possible. Ces récipients étaient préalablement étalonnés pour chaque rayonnement avec une quantité de liquide de 10 cm^3. Comme il fallait s'y attendre l'absorption ne dépassait pas 1 o/o en valeur relative pour les rayonnements γ, tandis que pour les rayonnements β des facteurs correctifs pouvant aller jusqu'à 1,4 étaient observés. Craignant de mauvaises conditions géométriques nous avons contrôlé la reproductibilité des mesures avec chaque vase en comptant plusieurs fois et comparant les déviations de la moyenne. Ces déviations étaient toujours inférieures à 1 o/o (ordre de grandeur des erreurs statistiques). Ce résultat n'est pas étonnant pour deux raisons :

a) à cause du faible jeu entre le compteur et le récipient,

b) à cause du grand angle solide ainsi réalisé.

Nos mesures étant essentiellement relatives nous ne nous sommes pas inquiétés des facteurs d'efficacité des compteurs pour chaque type de rayonnement.

4. **Les produits utilisés.** — Les produits chimiques utilisés dans ce travail étaient en général des produits commerciaux Prolabo R. P. Toutefois avant l'utilisation on contrôlait toujours leur pureté radiochimique par activation dans des conditions aussi identiques que possible aux conditions expérimentales ultérieures.

Les quelques produits synthétiques dont nous eûmes besoin ont été préparés comme suit :

a) *Bromure d'éthylène radioactif au brome.* — On le prépare suivant la méthode classique en faisant barboter de l'éthylène (produit par action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool à 96°), purifié par passage successif dans trois flacons laveurs contenant dans l'ordre du KOH dilué, SO_4H_2 et eau, dans du brome radioactif liquide refroidi par de l'eau glacée et surmonté d'une couche d'eau de 4 cm. de hauteur. Au fur et à mesure du passage du gaz le brome se décolore de plus en plus, jusqu'à une légère coloration jaune persistante. On décante alors le liquide organique lourd que l'on lave à l'eau bisulfitée jusqu'à décoloration complète, puis à l'eau distillée à 3 reprises. Après séchage sur $CaCl_2$ on achève la purification du produit par distillation fractionnée, après l'avoir convenablement dilué par du bromure d'éthylène inactif.

b) *Bromophénol marqué au brome.* — On précipite par de l'eau de brome (contenant du brome radioactif) la quantité théorique de phénol en solution dans l'eau. Le précipité essoré et abondament lavé à l'eau est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool dilué.

c) Dans le cas du zinc nous avons utilisé le composé organique provenant de la condensation de l'acétophénone avec l'iodacétate d'éthyle en présence de zinc métallique suivant la réaction de Reformatzky :

$$C_6H_5{-}COCH_3 + ICH_2.CO.OC_2H_5 + Zn \rightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OZnI}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2.CO.OC_2H_5 \qquad (32)$$

Nous avons opéré en solution acétonique en présence d'une trace d'iode (catalyseur). Une fois la réaction terminée on sépare le zinc n'ayant pas réagi et conserve le produit à l'abri de toute humidité, à cause de sa grande instabilité en présence d'eau.

d) D'une manière générale les halogénures organiques employés

étaient fraîchement rectifiés et conservés dans des flacons en verre coloré, afin d'être sûr qu'ils étaient exempts d'halogène libre.

e) Comme échangeurs d'ions nous avons utilisé pour les cations la résine américaine amberlite IR.100, pour les anions l'amberlite IR4B de même provenance, finement pulvérisées et de granulométrie bien déterminée. Avant l'emploi on leur faisait subir le traitement habituel en laissant à la fin l'échangeur cationique sous la forme H^+ et l'anionique sous la forme Cl^-.

CHAPITRE V

LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — L'isomérie du Br^{80}.

1. Introduction. — L'isomérie du brome 80 a fait l'objet d'un grand nombre de travaux tant du point de vue physique que chimique. La figure 4 représente le schéma actuellement admis pour ce nuclide. L'état excité revient à l'état fondamental par émission de deux photons (49 et 37 keV) en cascade avec la période de 4,5 heures ; l'état fondamental est radioactif β^- (énergie maximum ~ 2 MeV) avec un faible embranchement β^+ (~ 3 o/o).

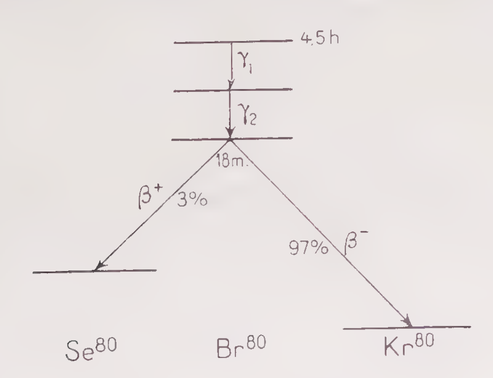


Fig. 4. — Schéma de désintégration du Br^{80}.

Dans le chapitre III nous avons résumé les principaux travaux se rapportant à cette paire isomérique.

2. Quelques résultats qualitatifs. — Les quelques expériences qualitatives, très simples, que nous exposons ici prouvent bien que l'atome

de brome après la transition isomérique se trouve dans un état chimique très différent de l'état initial.

a) Une petite quantité de bromure d'éthyle irradié aux neutrons lents et ayant atteint l'équilibre de régime est évaporée rapidement sur une lame d'aluminium; en suivant alors au compteur la décroissance de l'activité sur la lame on obtient la courbe *b* figure 5. La courbe *a* de la même figure montre la décroissance du produit ini-

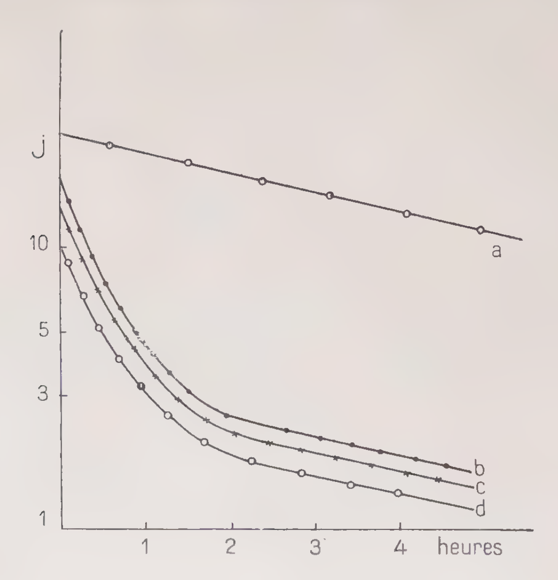


Fig. 5. — Décroissance des différents échantillons de bromure d'éthyle radioactif au brome.

Courbe *a* : Produit initial ayant atteint l'équilibre de régime.
Courbe *b* : Produit évaporé sur une lame d'aluminium.
Courbe *c* : Produit évaporé sur papier filtre.
Courbe *d* : Précipité de AgBr obtenu après addition de KBr et précipitation par $AgNO_3$.

tial. On voit que ce dernier a en effet atteint l'équilibre de régime, tandis que l'activité de la lame présente une proportion de noyaux à l'état fondamental bien supérieure à celle qui correspond à l'état d'équilibre de régime.

On est ainsi amené à penser que l'état fondamental se trouve sous une forme chimique peu volatile ou capable d'attaquer l'aluminium.

b. La même expérience répétée avec une bande de papier filtre au lieu d'aluminium donne la courbe *c* de la figure 5, très analogue à la précédente.

c) On dilue par l'alcool à 96° une petite quantité de bromure d'éthyle et après avoir ajouté une goutte d'une solution alcoolique à 10 o/o de bromure de potasse, on précipite à froid par une goutte d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 10 o/o. Dans ces conditions l'halogénure organique n'est pas détruit. Le précipité filtré, lavé abondamment à l'eau et séché à la trompe à vide après un lavage à l'alcool, puis à l'éther, montre, s'il est mesuré assez rapidement, une activité bien loin de l'équilibre de régime (courbe *d*).

Notons que les trois courbes *b*, *c* et *d* de la figure 5 se décomposent en deux périodes pures de 18 minutes et 4,5 heures.

3. Etude préliminaire à l'aide des échangeurs d'ions. — Les expériences précédentes, malgré leur simplicite, nous montrent les modifications profondes provoquées par la transition dans la molécule initiale. De plus elles soulèvent deux nouveaux problèmes :

1° Quelle est la forme chimique de l'atome après la transition ?

2° Choix d'une méthode pour séparer cette forme à l'état pur, même si le rendement de cette opération n'est pas quantitatif.

Nous nous sommes adressés dans ce but aux échangeurs d'ions, ceux-ci étant capables d'adsorber quantitativement les ions, même à partir des solutions extrêmement diluées, comme nous l'avons constaté lors de la séparation Na/Mg. Ce choix implique, il va de soi, l'idée préconçue d'une forme ionique des atomes dont le noyau a subi la transition. Nous verrons aussitôt que cette conception s'est trouvée pleinement justifiée par l'expérience.

Traitement du produit irradie. — Dans cette série d'expériences préliminaires nous n'avons pas cru nécessaire de partir d'un composé chimiquement pur, pour la raison suivante : il est bien connu que pendant l'extraction des radioéléments par la méthode de Szilard-Chalmers de grandes rétentions d'activité sont observées, à cause de la recombinaison de recul, qui conduit principalement à la molécule mère.

Il est vrai que les flux importants des particules transmutantes provoquent des modifications importantes du composé irradié (libération d'halogène et d'hydracide, décompositions, polymérisations, etc.), mais il est assez facile de purifier rapidement le produit, du moins en vue d'expériences d'orientation (61).

Nous avons alors opéré de la manière suivante : le composé irradié ($C_2H_4Br_2$ environ 10 cm³) est soumis à un épuisement à l'eau distillée contenant 0,5 o/o de bisulfite de soude, dans un extracteur à marche continue. La solution aqueuse entre par la base de l'appareil, dans lequel se trouve le bromure d'éthylène fortement agité par une hélice en verre actionnée par un moteur électrique. Aussitôt une emulsion très fine de deux liquides se forme et en réglant le débit à 1 cm³/min. on arrive dans quelques minutes à extraire tout le brome libre et les

composés hydrosolubles formés au cours de l'irradiation. Cette opération est contrôlée par mesure de l'activité de la phase aqueuse, qui devient stationnaire à moins de 20 minutes. On laisse alors décanter le bromure que l'on lave dans le même appareil à l'eau distillée. Après avoir séché sur $CaCl_2$ on achève la purification en diluant au double de son volume par du bromure d'éthylène non irradié et en rectifiant sur colonne Vigreux de hauteur effective de 20 cm.

Essais de séparation. — Plusieurs heures après la fin des opérations précédentes (6 à 24 heures) on effectue alors l'expérience sui-

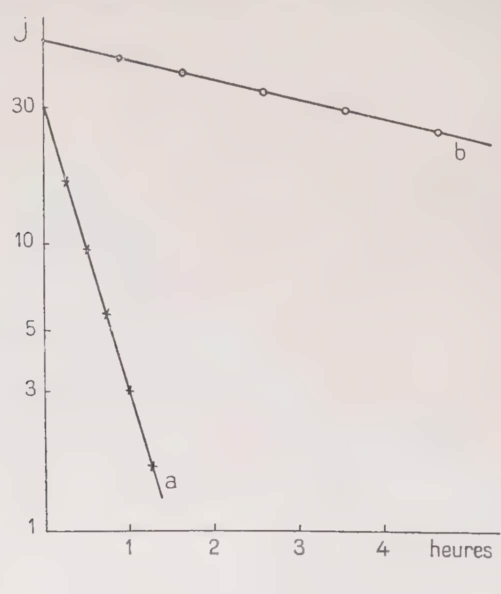


Fig. 6.

Courbe *a* : Décroissance du brome fixé sur la résine.
Courbe *b* : Décroissance du produit initial (équilibre de régime).

vante : on met en contact 10 cm^3 de bromure d'éthylène et 0,5 g. d'amberlite IR4B (échangeur d'anions) sous forme chlorée (granulométrie 300-400) sèche et on agite pendant 5 à 30 minutes dans un flacon bouché à l'émeri. Après ce contact on essore le mélange sur un entonnoir filtre et on lave rapidement la résine sur le filtre une fois au bromure d'éthylène inactif et trois fois à l'alcool à 96°. Un dernier lavage à l'éther enlève les dernières traces de bromure d'éthylène et permet de sécher rapidement la résine dont on suit l'activité au compteur. On arrive ainsi à commencer les mesures moins de 5 minutes après la séparation des phases.

Cette activité, suivie pendant 3 heures décroît avec la période pure de 18 minutes (fig. 6) le produit initial décroissant sur la pente de 4,5 heures (courbe *b*). Toutefois, dans quelques expériences une petite queue de 4,5 heures suivait l'activité de 18 minutes, mais nous nous sommes assurés que cela était dû à un lavage défectueux de la résine.

Cette expérience nous montre que la résine fixe préférentiellement l'état fondamental du Br^{80} et laisse présumer qu'une bonne partie de cette activité se trouve dans le bromure d'éthylène sous la forme Br^-, qui s'échange sur la résine selon l'équation :

$$RCl + Br^- \rightarrow RBr + Cl^- \qquad (33)$$

(R = radical organique de la résine).

Mais le fait que l'activité de 18 minutes se trouve dans le liquide à la concentration de *traceur* ne permet pas une affirmation aussi hâtive, bien d'autres phénomènes pouvant être responsables de cette fixation (adsorption physique, formation de radiocolloïdes ou d'agrégats, etc.).

Pour éliminer ces possibilités nous avons alors répété l'expérience précédente, dans les mêmes conditions exactement avec une résine cationique (amberlite IR 100) et nous avons constaté que celle-ci ne fixe aucune activité. Il semble donc que c'est bien l'échange ionique qui est responsable de l'adsorption.

Fig. 7. — Dispositif d'adsorption et élution d'une solution radioactive.

Contrôle des expériences précédentes. — Les expériences précédentes peuvent être facilement contrôlées par une expérience complémentaire. En effet si la séparation s'effectue comme nous venons de le dire, le bromure d'éthylène résiduel doit montrer une activité croissante au début et, après établissement de l'équilibre de régime rompu, décroissante avec la période de 4,5 heures, conformément au problème de deux corps.

On opère alors en colonne avec un dispositif analogue à celui de la figure 7 en faisant passer le bromure d'éthylène (non traité à la résine) dans une colonne d'amberlite IR4B et suivant l'activité à la sortie. Ici une difficulté technique se présente pour la détection de

l'activité, qui selon l'expérience précédente doit être très faible. On s'affranchit de cette difficulté en utilisant comme indicateur supplémentaire le Br^{82} de période 34 heures, qui se produit simultanément avec le Br^{80} (en quantité suffisante si l'on a pris soin d'allonger la durée de l'irradiation). En arrêtant donc l'écoulement de la colonne aussitôt qu'une activité se manifeste à la sortie, on peut alors suivre celle-ci en fonction du temps. La courbe de la figure 8 traduit cette évolution, après soustraction de la période longue. Elle est bien conforme à la loi de deux corps. On peut donc en conclure que :

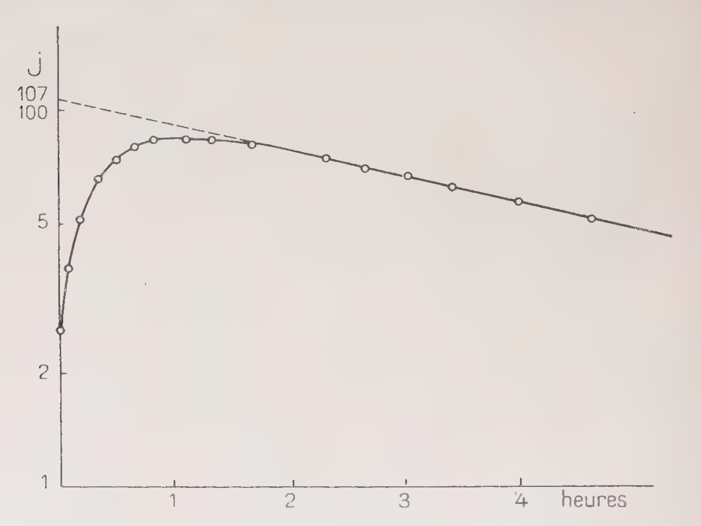


Fig. 8. — Evolution de l'activité du bromure d'éthylène à la sortie de la colonne une fois l'écoulement arrêté.

1) Les échangeurs d'ions conduisent à une bonne séparation de l'espèce contenant le brome 80 à son état fondamental.

2) Si l'on ne peut affirmer que l'atome de brome juste au moment où il quitte la molécule organique se trouve sous la forme Br^-, on peut dire qu'une proportion constante prend effectivement cette forme quelques instants après. Les extractions n'atteignant jamais 100 o/o, le complément doit se trouver sous une autre forme, probablement de valence zéro (à l'exclusion de la forme Br^+).

4. Résultats finals. — Pour pouvoir étendre ces expériences en vue d'une étude quantitative nous avons préparé du bromure d'éthylène radioactif par synthèse, afin de partir d'un produit de composition chimique bien déterminée.

Deux valeurs nous ont paru importantes à déterminer :

a) le degré de pureté de l'espèce à l'état fondamental,

b) le rendement de la séparation obtenue.

De nombreuses expériences nous ont montré que la première quantité peut atteindre facilement le degré de pureté radiochimique absolue. En effet, si l'on a pris soin de bien laver la résine après la séparation des phases pour éliminer toute trace de bromure d'éthylène, le produit obtenu décroît avec une période de 18 minutes pure (détermination faite en suivant la décroissance pendant 15 périodes).

La deuxième valeur ci-dessus, que nous définirons par le rapport

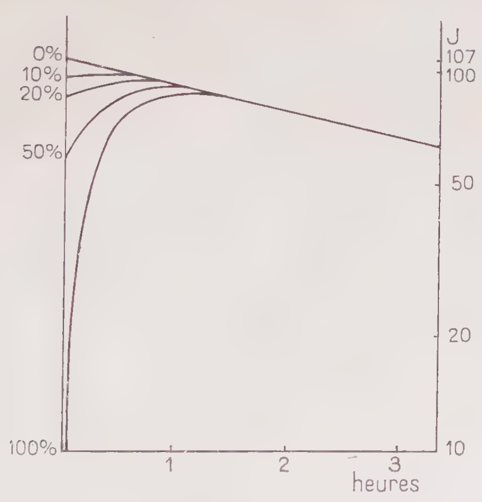


Fig. 9. — Courbes théoriques de l'évolution de l'activité selon le taux de séparation (échelle de gauche).

du nombre d'atomes à l'état fondamental extraits sur le nombre d'atomes à l'équilibre de régime, est plus difficile à calculer avec précision, à cause des difficultés de comparaison de la radioactivité de deux phases (liquide-solide). Nous avons alors tourné cette difficulté en opérant en phase liquide seulement de deux manières différentes :

a) *En colonne.* — En utilisant la période de 34 heures comme indicatrice, on construit la courbe d'évolution des activités de 18 minutes et 4,5 heures et on compare aux courbes théoriques (fig. 9).

b) *En cuve.* — On extrait la période de 18 minutes par l'amberlite et après filtration on suit l'activité de la phase liquide et on extrapole jusqu'au moment de la séparation, à plusieurs secondes près

La première méthode est la plus précise et donne les meilleurs résultats. En opérant sur une colonne d'une vingtaine de centimètres, remplie de résine à grains fins on obtient de très bonnes séparations, mais nous n'avons jamais pu dépasser le rendement de 75 o/o. La deuxième méthode donne des résultats très variables suivant les conditions expérimentales (temps de contact, finesse des grains, conditions d'agitation) allant de 40 à 60 o/o suivant le cas.

5. **Evolution des atomes libérés par la transition isomérique.** — Les expériences précédentes ayant montré la possibilité d'extraction de quantités importantes de l'état fondamental deux problèmes se posent :

a) pourquoi le rendement de la séparation n'est-il pas quantitatif?

b) y a-t-il une évolution ultérieure des atomes libérés par la transition ?

Nous pensons que la seule réponse plausible à la première question est que tous les atomes dont le noyau a subi la transition isomérique ne se trouvent pas dans le même état chimique au sein du liquide. Nous trouvons effectivement 75 o/o de ces atomes sous forme d'ions négatifs et les expériences à l'aide de la résine cationique nous montrent l'absence d'ions positifs. Il semble donc légitime de penser que les 25 o/o des atomes libérés, ou bien se trouvent sous la forme d'atomes neutres libres, ou bien ils participent à une réaction chimique donnant une nouvelle espèce chimique non ionisable en milieu organique. Nous reviendrons sur ce point.

Pour répondre à la deuxième question seule l'expérience peut nous guider.

Il est évident que si les ions Br^- (75 o/o de la quantité totale) participent à une réaction chimique quelconque assez rapide par rapport à la période de la substance mère (4,5 heures) qui seule règle la vitesse de leur production, la quantité de ces ions extraits doit diminuer avec le temps suivant une loi imposée par la vitesse du processus responsable considéré. Si par exemple ces ions participent à une réaction chimique du premier ordre on doit trouver une diminution exponentielle de pente plus grande que la période de 4,5 heures.

On effectue alors l'expérience suivante :

120 cm^3 de bromure d'éthylène radioactif (de synthèse) sont divisés en 12 parties égales de 10 cm^3 chacune. La première de ces parties sert à suivre l'activité du produit en fonction du temps jusqu'à disparition complète de la période de 4,5 heures, afin de pouvoir corriger les resultats pour l'activité parasite de 34 heures.

Sur chacune des 11 autres parties on effectue à des temps différents la séparation de l'état fondamental, par la méthode précédente, en se plaçant dans des conditions aussi identiques que possible (même quantité de résine de la même qualité, même temps d'agita-

tion, etc). Après séparation des phases et lavage convenable de la résine, on détermine son activité spécifique par la méthode de la couche épaisse (60) en prenant la précaution de suivre en même temps l'activité du bromure d'éthylène (contrôle de l'expérience). On extrapole alors l'activité de la résine jusqu'au moment de la séparation. Les valeurs ainsi obtenues sont portées sur la figure 10 courbe (*c*).

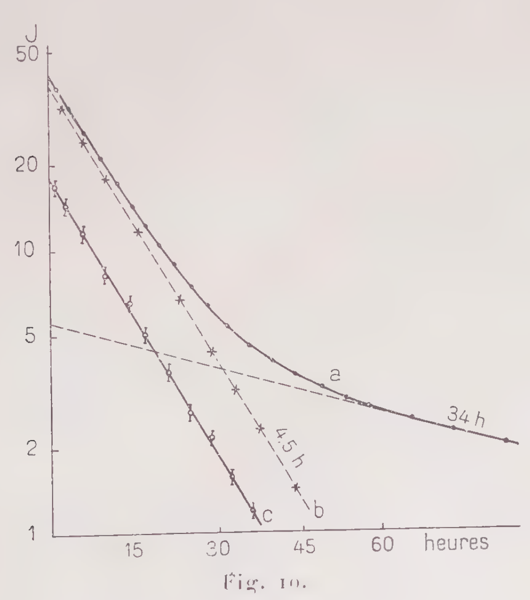


Fig. 10.

Courbe *a* : Décroissance du produit initial.
Courbe *b* : Activité de 4,5 heures obtenue après soustraction de la période longue à partir de la courbe *a*.
Courbe *c* : Activité spécifique (en unités arbitraires) des échantillons 1-11 extrapolée à l'instant de la séparation.

Sur cette même figure la courbe (*a*) montre la décroissance de l'activité du bromure d'éthylène non traité et la courbe (*b*) représente l'activité de cet échantillon après soustraction de la période longue. Le parallélisme parfait des droites (*b*) et (*c*) nous montre que l'activité initiale (t_0 = moment de séparation) de période 18 minutes diminue en fonction du temps *t* avec la période de 4,5 heures.

Ce résultat évident physiquement s'interprète chimiquement en admettant que les ions Br^- libérés par la transition n'entrent pas en réaction avec le bromure d'éthylène, ou encore si une telle réaction a effectivement lieu elle doit être très lente.

6. Distillation fractionnée du mélange binaire $C_2H_4BrBr^*$ — C_2H_5Br (Br^* indique un atome radioactif de période 4,5 heures à l'origine). — Pour essayer de répondre à la première question du paragraphe précédent nous avons effectué un certain nombre d'expériences de distillation fractionnée de différents mélanges contenant un constituant marqué au brome.

Dans une première série d'expériences le mélange $C_2H_4BrBr^*$ — C_2H_5Br a été choisi pour la facilité avec laquelle on peut séparer les constituants : 1 cm³ de $C_2H_4BrBr^*$ est mélangé avec 99 cm³ de C_2H_5Br dans un ballon à distiller surmonté d'une colonne Vigreux de longueur effective 20 cm., suivie d'un bon réfrigérant.

A des intervalles réguliers de temps on distille environ 1 cm³ de

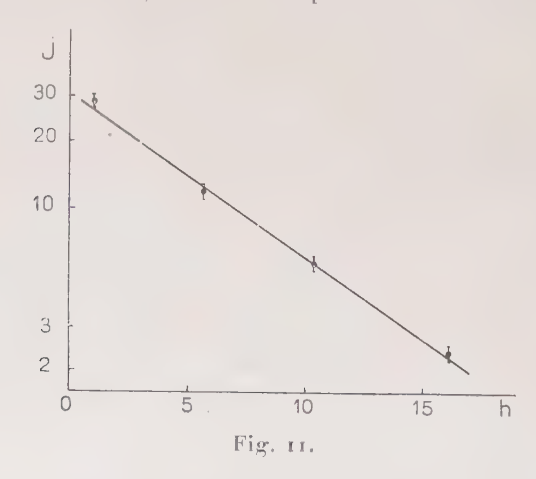


Fig. 11.

C_2H_5Br dont on mesure rapidement l'activité. Entre temps le ballon est entouré de glace pour éviter une évaporation notable du C_2H_5Br d'une distillation à l'autre. On remplace le réfrigérant avant chaque nouvelle distillation pour diminuer les dangers de contamination.

L'activité de chaque fraction ainsi obtenue est suivie assez longtemps pour permettre une analyse précise des courbes de décroissance et est extrapolée jusqu'au moment de la distillation (ce moment est assez bien déterminé, chaque distillation ne demandant pas plus d'une minute).

Tous calculs faits on trouve que : *a*) chaque fraction décroît avec un mélange de deux périodes : 18 minutes et 4,5 heures dans le rapport $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{15}$ (en intensités) ;

b) l'intensité initiale de 18 minutes décroît d'une fraction à l'autre avec la période de 4,5 heures (fig. 11) et représente 10-30 o/o de l'activité totale ;

c) l'activité de 4,5 heures restant après décroissance complète de celle de 18 minutes peut être extraite du C_2H_5Br avec la résine anionique avec un rendement d'environ 80 o/o. Elle a alors la période de 18 minutes.

Nous sommes donc en présence d'un phénomène conduisant à une séparation de l'espèce contenant le noyau à l'état fondamental. De plus il faut expliquer la présence de la période de 4,5 heures.

La médiocrité du rendement de la séparation nous incite à penser que le brome ainsi recueilli n'est pas le même que celui qui se fixe sur la résine, mais probablement son complément à 100. D'autre part le processus responsable de cette séparation ne peut pas être un échange avec le brome du C_2H_5Br, sauf si cet échange est très rapide par rapport à la période de 4,5 heures, ce qui est exclu du fait qu'il devait alors s'échanger avec le brome du $C_2H_4Br_2$ également.

La distillation elle-même ne peut être mise en cause du fait qu'un fractionnement de $C_2H_5Br^*$ ou $C_2H_4BrBr^*$ ne conduit à aucune séparation.

Nous reviendrons aussitôt sur ce point.

Quant à l'activité de période 4,5 heures nous n'avons pas pu trouver pour le moment au moins, une interprétation satisfaisante. Toutefois il n'est pas possible d'expliquer ce fait par un entraînement du $C_2H_4BrBr^*$. En effet, on peut contrôler cette manière de voir en profitant de la période de 34 heures, qui sert comme indicateur supplémentaire du bromure d'éthylène (sauf s'il y a un effet isotopique de cet ordre de grandeur, ce qu'on ne peut pas exclure pour le moment). Après un contact d'une semaine du mélange précédent on trouve après distillation que l'entraînement du $C_2H_4BrBr^*$ par C_2H_5Br ne dépasse pas 1 o/o.

7. Distillation fractionnee d'un mélange $C_2H_4BrBr^*$ — $C_2H_5OC_2H_5$. — Ce mélange choisi pour la même raison que le précédent (facilité de séparation) a été utilisé pour contrôler s'il y a un échange du brome fondamental avec C_2H_5Br.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, ainsi que le mode opératoire.

L'expérience montre que 10-15 o/o du brome fondamental se trouvent entraînés dans l'éther, avec une période pure de 18 minutes.

De plus la quantité ainsi extraite décroît d'une distillation à l'autre avec la période de 4,5 heures imposée par la substance mère (fig. 11).

Deux explications possibles à ce fait se présentent :

a) soit attaque de l'éther avec rupture de la liaison O-C et formation de C_2H_5Br aisément entraînable par l'éther (phénomène bien connu pendant les bromurations avec l'éther comme solvant) ;

b) soit entraînement d'un composé volatil à l'état de *traceur*.

La première explication indiquée ci-dessus est en faveur d'une

grande réactivité du brome après la transition isomérique, comme il a été souvent signalé dans la littérature, mais elle ne nous semble pas assez satisfaisante, pour la raison que souvent il faut faire intervenir des composés assez imaginaires, dont l'existence est douteuse sinon virtuelle.

Nous pensons que les expériences qui vont suivre nous autorisent de nous prononcer en faveur de la deuxième explication ci-dessus, quoique des preuves expérimentales plus concrètes soient nécessaires.

8. Fractionnement de quelques mélanges contenant du bromophénol. — Dans le but de faire varier la nature chimique du constituant marqué et confronter les résultats avec ceux précédemment obtenus, nous avons choisi comme tel le tribromophénol, pour la facilité de la préparation et la rapidité de purification de ce composé.

Les mélanges étudiés sont les suivants :

a) Bromophénol + éther.

b) Bromophénol + C_2H_5Br.

c) Bromophénol + benzène.

Les conditions expérimentales et le mode opératoire restent inchangés.

Les fractionnements effectués montrent 1) qu'une quantité de 10 à 20 o/o du brome fondamental est entraînée avec le constituant volatil.

2) Cette quantité diminue d'une distillation à l'autre avec la période de 4,5 heures.

3) L'activité de période 4,5 heures n'est jamais entraînée.

A la lumière de ces essais on peut donc penser que l'entraînement de l'activité de 4,5 heures constatée lors du fonctionnement de $C_2H_4BrBr^*$-C_2H_5Br est peut-être due à une propriété particulière du bromure d'éthylène.

D'autre part, le fractionnement du mélange (*c*) ci-dessus indiquant un entraînement de brome fondamental en quantité de 10 o/o, on pourrait penser expliquer ce fait par la formation de bromobenzène. On peut contrôler que cette manière de voir n'est pas juste, de la façon suivante :

On soumet au fractionnement le mélange obtenu par addition, dans le benzène, distillé à partir du mélange (*c*) d'une quantité égale de monobromobenzène (15 cm^3 de chaque constituant). On distille alors d'abord 10 cm^3 de benzène pur que l'on conserve pour la mesure de l'activité, puis on poursuit la distillation jusqu'à élimination complete du benzène et début de passage du bromobenzène (8 cm^3). Ensuite on change le réfrigérant pour éviter la contamination et on distille encore 10 cm^3 de bromobenzène réservés pour la mesure.

La comparaison des activités montre que plus de 95 o/o de celles-ci se trouvent dans le benzène. Donc il n'y a pas eu de synthèse de bromo-

benzène (d'aucun bromobenzène, mono-, di-, tri-) pendant le fractionnement du mélange (*c*) ci-dessus, mais très probablement entraînement d'un composé plus volatil à l'état de traceur.

B. — L'isomérie du Zn^{69}.

1. Introduction. — L'isomérie du Zn^{69} a été découverte par J. I. Livingood et G. T. Seaborg (66). Peu après J. W. Kennedy, G. T. Seaborg et E. Segré (40) ont montré que la courbe d'absorption des deux activités (57 minutes et 13,8 heures) est la même, à cette différence près qu'un rayonnement γ est associé à la période longue. L'absence des coïncidences β-γ les a conduits à conclure à l'existence d'un état isomérique, mais ils n'ont pas pu observer les électrons de conversion, qui ont été mis en évidence plus tard par Helmolz (62), dans une très faible proposition d'ailleurs. Les tentatives répétées de séparation de deux états ont été négatives.

2. Essais de séparation par les échangeurs d'ions. — Dans une première série d'expériences nous avons opéré exactement de la même manière qu'avec le brome en utilisant des résines à cations et à anions. Comme composés du zinc nous avons utilisé le complexe organique de Reformatsky en solution acétonique ainsi que l'hydroxyquinoléate de zinc en solution dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Les résultats ont été négatifs, sans la moindre indication d'une séparation, aussi faible soit-elle.

3. Essais de séparation par échange. — Nous nous sommes alors tournés vers les réactions d'échange isotopique, dans l'espoir que l'un des états présenterait une vitesse d'échange différente. Plusieurs expériences en milieu hétérogène (Zn^{++}/SO_4Zn, ZnO/SO_4Zn) ont montré qu'un échange lent a effectivement lieu, mais la proportion des atomes correspondant à l'équilibre de régime est toujours respectée !

4. Analyse de courbes de décroissance. — Il nous a alors semblé intéressant d'appliquer dans ce cas difficile la méthode d'analyse des courbes de décroissance exposée par M. Curie (63). Cette méthode appliquée par P. Capron et G. Stokkink (64) dans le cas du brome et du rhodium fut développée par ces auteurs en vue d'une extrapolation plus précise et repose sur le principe suivant :

Supposons qu'on ait irradié pendant un temps τ un nuclide stable donnant deux nuclides isomères P et F (P étant l'état excité et F l'état fondamental).

D'après la loi de croissance radioactive on aura :
pour la substance P :

$$(\lambda_1 P) = \sigma N f k (1 - e^{-\lambda_1 \tau}) = (\lambda_1 P)_\infty (1 - e^{-\lambda_1 \tau})$$

pour la substance F :

$$\frac{dF}{dt} = \lambda_1 P - \lambda_2 F$$

l'intégrale générale de cette équation sous les conditions initiales $F = 0$ pour $t = 0$ est :

$$(\lambda_2 F)_\tau = (\lambda_2 F)_\infty (1 - e^{-\lambda_2 \tau}) + (\lambda_1 P)_\infty \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{1 - e^{-\lambda_1 \tau}}{\lambda_1} - \frac{1 - e^{-\lambda_2 \tau}}{\lambda_2} \right) \quad (34)$$

Le deuxième terme de la relation ci-dessus représente la quantité de la substance F produite au cours de l'irradiation à partir de la substance P, quantité qui serait nulle s'il n'existait pas de relation génétique entre les deux substances.

Pour une irradiation de durée infinie, l'équilibre de régime se trouve réalisé dès le début et la courbe de décroissance de la substance F se décompose en deux exponentielles de constantes radioactives λ_1 et λ_2, comme s'il s'agissait d'un mélange de deux corps décroissant indépendamment l'un de l'autre. Par contre pour une durée d'irradiation limitée l'équilibre de régime ne se trouve jamais atteint et le deuxième terme de la relation (38) continue à croître après l'irradiation jusqu'à l'établissement de l'équilibre, passant par un maximum. Ceci se traduira donc sur la courbe de décroissance de l'activité totale (activité produite directement au cours de l'irradiation + activité provenant de la substance mère) par une anomalie au moment où ce deuxième terme passe par son maximum (point d'inflexion en coordonnées linéaires), si toutefois l'intensité provenant de la substance mère est suffisamment grande pour être décelable. Malheureusement cette circonstance se trouve rarement réalisée pour deux raisons :

1) Parce que la section efficace de l'état fondamental est plus grande que celle de l'état excité;

2) A cause du rapport des périodes qui est toujours grand dans les cas qui nous occupent ici (période de la substance fille plus courte que celle de la substance mère).

Nous avons effectué plusieurs irradiations depuis quelques secondes à une dizaine d'heures, mais malgré que les mesures aient été commencées moins d'une demi-heure après la fin de l'irradiation, nous n'avons pu déceler aucune anomalie à la décroissance.

Capron et Stokkink ont développé une méthode d'extrapolation plus précise que l'analyse pure et simple des courbes de décroissance, qui consiste à extrapoler ces courbes jusqu'au moment de la fin de l'irradiation et déterminer le rapport des activités, qu'ils comparent au

rapport théorique de la décroissance indépendante $R_\tau = R_\gamma \frac{1 - e^{-\lambda_1 \tau}}{1 - e^{-\lambda_2 \tau}}$. Dans le cas d'une filiation isomérique le rapport ainsi trouvé doit être inférieur au rapport R_τ, comme on le voit facilement sur la figure 12, puisqu'au lieu de la valeur réelle A_0 de l'activité fille, il fait intervenir la valeur A_1.

Malheureusement dans le cas du Zn^{69} l'écart A_1-A_0 ainsi introduit

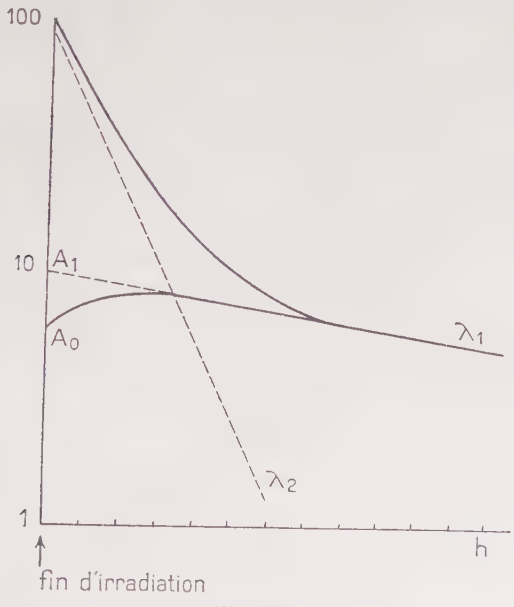


Fig. 12.

n'a qu'une valeur très faible par rapport à l'intensité totale, de l'ordre de 1 o/o, pour qu'on puisse affirmer cette isomérie avec certitude. Toutefois la différence des deux rapports est du même ordre de grandeur que l'écart pour des temps d'irradiation variant de 3 à 10 heures, ce qui rend probable l'existence de l'isomérie.

Voici, à titre d'exemple, les valeurs des différentes activités obtenues pour une irradiation de 6 heures, pour laquelle l'écart a une valeur optimum :

Activité fille produite directement	75 000
Activité mère extrapolée	2 050
Activité fille provenant de la substance mère	1 320
Différence 2 050 — 1 320	730
Activité totale 75 000 + 1 320	76 320
Ecart	0,95 o/o
Rapport extrapolé — rapport R_τ	0,9 o/o

C. — Interprétation des résultats.

Les différents résultats obtenus avec les isomères du brome 80, nous montrent que la transition isomérique est accompagnée de modifications profondes de la molécule dans laquelle l'atome se trouve lié, ayant comme conséquence la rupture de celle-ci, avec libération d'atomes de brome sous plusieurs formes (au moins deux).

L'énergie de recul n'étant pas suffisante pour expliquer une telle modification il est nécessaire d'avoir recours à d'autres mécanismes (répulsion par effet Auger cumulatif, prédissociation...), mais malheureusement les différents mécanismes proposés jusqu'à présent sont de nature purement théorique et aucune expérience ne permet de choisir entre eux.

Une chose semble certaine : c'est que le phénomène de la conversion interne des photons joue un grand rôle dans le processus de la séparation, suivant les idées souvent exprimées dans la littérature. Cette opinion se trouve d'ailleurs renforcée par les échecs répétés d'une séparation des isomères du zinc 69, où la conversion interne est très faible.

Quant à la nature chimique de l'atome aussitôt après son éjection de la molécule, plusieurs auteurs ont exprimé l'opinion que les atomes de recul doivent être positivement chargés à cause du départ d'un ou plusieurs électrons par la conversion et l'effet Auger, mais d'après les résultats rapportés ici nous ne pouvons ni confirmer ni infirmer cette manière de voir. La seule chose qui nous semble certaine est que la nature chimique des atomes de recul doit dépendre beaucoup des conditions expérimentales et que ceux-ci évoluent rapidement vers l'état le plus stable compatible avec ces conditions. Dans notre cas la majeure partie des atomes de brome est recueillie sous forme d'ions négatifs, dont le nombre reste stationnaire en fonction du temps pour des intervalles de l'ordre de 24 heures, ce qui montre que le processus conduisant à cette forme ionique doit suivre très rapidement le phénomène de la transition isomérique.

La grande réactivité du brome libéré par transition isomérique a souvent été évoquée dans la littérature afin d'expliquer son comportement ultérieur. Elle se trouve d'ailleurs justifiée par l'état énergétique particulier de ces atomes, qui sont *a priori* capables de participer à des réactions très lentes ou même impossibles à la température ordinaire. D'après nos résultats nous ne pouvons pas confirmer une telle conception. Nous avons en effet vu que le nombre d'atomes libérés n'évolue pas (du moins pas sensiblement) en fonction du temps. En particulier les expériences de différents fractionnements effectués ne

s'interprètent pas de manière satisfaisante en adoptant un tel point de vue. Le fractionnement du mélange bromophénol-benzène prouve qu'il n'y a pas de synthèse de bromobenzène, et l'entraînement du brome tient probablement au comportement d'un constituant volatil à l'état de traces.

D'autre part, en admettant cette réactivité extraordinaire non seulement on est souvent obligé de faire appel à des espèces chimiques imaginaires, mais aussi on s'explique mal comment des quantités importantes et constantes de ces atomes peuvent être séparées de l'espèce initiale, avec laquelle ils ne semblent pas réagir.

Aussi nous pensons que ce comportement s'explique plus naturellement par la présence de ces atomes à une concentration « traceur » leur conférant des propriétés différentes de celles des macroquantités. Malheureusement il n'est pas toujours facile de tirer à partir d'expériences sur des quantités infinitésimales de matières des conclusions pouvant sans danger s'extrapoler pour des macroquantités.

D. — Conclusions générales.

1. En partant de l'hypothèse que la transition isomérique du noyau peut être accompagnée de modifications de l'état chimique de l'atome correspondant, on a proposé une méthode de séparation de l'espèce chimique ainsi formée, au moyen des échangeurs d'ions organiques (organolithes).

2. L'application de cette méthode dans le cas du brome 80 conduit à une bonne séparation de l'état fondamental radiochimiquement pur, dans un espace de temps assez court.

3. Le fractionnement de différents mélanges contenant un constituant radioactif au brome conduit à une séparation d'une faible quantité de Br à l'état fondamental. On attribue ce fait à l'entraînement d'un composé volatil formé pendant la transition isomérique à l'état de traceur, et non à une réaction avec l'autre constituant du mélange.

4. La même méthode appliquée dans le cas du Zn^{69} ne donne aucune séparation isomérique. Quelques réactions d'échange isotopique donnent également des résultats négatifs. L'analyse des courbes de décroissance ne permet pas non plus de mettre en évidence cette isomérie.

On explique ce fait par la très faible conversion interne des photons émis par ce nuclide.

Travail du Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France (Professeur F. Joliot).

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Soddy. — *Proc. Roy. Soc.*, 1917, **22**, 117.
2. S. Meyer-Schweidler. — *Radioactivität*, Leipzig, 1916, 344; 1927, 359.
3. O. Hahn. — B. 54. 1131. 1921, *Z. Physik. Chem.*, 1923, **103**, 461.
4. E. Amaldi et al. — *Ricerca scientifica*, 1935, **61**, 581.
5. W. Bothe, W. Gentner. — *Zeit. f. Phys.*, 1937, **106**, 235.
6. A. Soltan, L. Wertenstein. — *Nature*, 1938, **141**, 76.
7. E. Segré et al. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 321.
8. A. Berthelot. — *Thèse Paris*, 1943.
9. *Interaction entre le noyau et son cortège électronique*. Paris, 1949.
10. E. Segré, A. C. Helmolz. — *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 271.
11. C. F. Von Weizsäcker. — *Naturwiss.*, 1936, **24**, 813.
12. G. T. Seaborg, E. Segré. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 808.
13. Voir p. ex. Feather. — *Nature*, 1948, **161**, 431.
14. M. L. Wiedenbeck, K. Y. Chu. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1171.
15. Mattauch. — *Zeit. f. Physik*, 1940, **117**, 250.
16. L. W. Nordheim. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1894.
17. E. Feenberg, K. C. Hammack. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1877, etc.
18. D. H. Hughes, D. Sherman. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1894.
19. M. Lefort. — *Thèse Paris*, 1950.
20. Dainton. — *Ann. Rep. Progr. Chem.*, 1948.
21. Bethe. — *Rev. Mod. Phys.*, 1937, **9**, 71.
22. Idem. — *Elementary Nuclear Theory*, N. Y., 1947.
23. W. F. Libby. — *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 2523 et bibliographie y jointe,
24. R. R. Edwards, T. H. Davies. — *Nucleonics*, 1948, **2** (6), 44.
25. Suess. — *Z. Physik Chem.*, 1940, **45**, B. 312.
26. L. Szilard, Chalmers. — *Nature*, 1934, **134**, 162.
27. Erbacher, Philipp. — B. 1936, **69**, 893.
28. Idem. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, **176**, A. 169.
29. K. Starke. — *Physikal. Zeits.*, 1941, **42**, 184
30. L. B. Magnusson. — *Phys. Rev*, 1950, **81**, 285.
31. Lu, Sugden. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 1273.
32. Voir p. ex. Landler, Magat. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1948, **57**, 381.
33. P. Sue. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).
34. De Vault, W. F. Libby. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 322.
35. Le Roux, Lu, Sugden. — *Nature*, 1939, **143**, 517.
36. G. T. Seaborg, J. W. Kennedy. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 410.
37. G. T. Seaborg, J. W. Kennedy, J. J. Livingood. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 794.
38. G. T. Seaborg, J. J. Livingood, J. W. Kennedy. — *Phys. Rev.*, 1940. **57**, 363.
39. A. Langsdorf, E. Segré. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 105.
40. J. W. Kennedy, J. T. Seaborg, E. Segré. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 1095.
41. G. T. Seaborg, G. Friedlander, J. W. Kennedy. — *J. A. C. S.*, 1940, **62**, 1309.
42. Fairbrother. — *Nature*, 1940, **145**, 307.

43. Imre. — *Naturwiss.*, 1940, **28**, 158.
44. Willard, Wisconsin. — *J. A. C. S.*, 1940, **62**, 256, 3161.
45. De Vault, W. F. Libby. — *J. A. C. S.*, 1941, **63**, 3216.
46. P. Daudel et al. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 182.
47. Coryell. — *Ibidem.*
48. P. C. Capron, G. Stokkink, van Meerssche. — *Nature*, 1946, **157**, 806.
49. Kosky. — *J. A. C. S.*, 1948, **70**, 4251.
50. A. S. Karamian, Dokl. — *Acad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, **64**, 491; 1949, **68**, 269.
A. S. Karamian, L. I. Roussinov. — *Z. Exper. Theor. Fiz. S. S. S. R.*, 1949, **19**, 651.
W. Lechkovtzew. — *Usp. Fiz. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, **38**, 114.
51. Goldschmidt, Bleuler. — *J. Phys. Colloïd. Chem.*, 1950, **54**, 717.
52. S. Wexler, T. H. Davies. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 376.
53. De Vault, W. F. Libby. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 688.
54. *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 2769-2874, une série d'articles, ainsi que :
Glueckauf. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1302-1329.
Heymann. — *J. Colloïd. Sci.*, 1949, 4395.
Huffman. — *J. A. C. S.*; 1949, **71**, 3179, 4147 et 1950, **72**, 3323.
E. R. Tompkins. — *J. A. C. S.*, 1949, **71**, 2504 et 1948, **70**, 3520.
J. Chem. Educ., 1949, **26**, 32, etc.
55. A. J. P. Martin, R. L. M. Synge. — *Biochem., J.*, 1941, **35**, 1358.
56. L. A. Matheson. — Communication à Tompkins.
57. R. Bouchez, G. Kayas. — *C. R.*, 1949, **228**, 1222.
58. G. Kayas. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 408 et travail non publié.
59. G. Kayas, P. Sue. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1145.
60. M. Haïssinsky, B. Pullmann. — *J. Phys. et Ra*, 1947, **8**, 33.
61. G. Kayas. — *J. Phys. et Ra*, 1950, **11**, 195.
62. A. C. Helmolz. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 415.
63. M. Curie. — *Radioactivité*, Hermann 1935 (Paris), p. 200.
64. P. Capron, G. Stokking. — *Acad. Roy. Belg. Bull., Cl. Sci.*, 1946, **32**, 266.
65. W. C. Barber. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1240.
66. J. J. Livingood, G. T. Seaborg. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 457.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LARGEUR DES RAIES DANS LES SPECTRES DE RAYONS X [1]

Par Bhaskhar Gangadhar GOKHALE

PRÉFACE

Etudié en premier lieu, avec un spectromètre à double cristal, par Ehrenberg et Mark (1927) le problème de la largeur des raies de spectres X a été repris par plusieurs chercheurs. Après qu'eut été reconnu pour la première fois par Ehrenberg et Mark que le spectromètre à double cristal possédait un grand pouvoir de résolution, cet appareil fut perfectionné et mis au point en Amérique au cours des recherches expérimentales de Allison, du Mond, Richtmyer et son école, et des travaux théoriques de Schwarzchild, Laue et Spencer. Vers 1930, le spectromètre à double cristal fut très employé, et, Allison ayant établi théoriquement que le pouvoir de résolution de cet appareil ne saurait être dépassé par les spectrographes utilisant un seul cristal, il fut presque admis que les résultats des mesures de largeur des raies de spectres X obtenus par les chercheurs américains ne sauraient être améliorés par la méthode photographique.

Cependant, quelques auteurs ont obtenu avec un cristal unique des résultats comparables à ceux du double cristal. Mais ce n'est qu'en 1947 qu'il fut reconnu que, malgré la supériorité théorique du spectromètre à double cristal sur les spectrographes à cristal unique, il y avait dans le premier plusieurs facteurs tendant à réduire en pratique son pouvoir de résolution. Coster et de Lang obtinrent en effet, à cette époque, en adoptant la méthode photographique, pour les raies K_{α_1} et K_{α_2} de 47 Ag des largeurs plus faibles que celles trouvées par Allison.

(1) Thèse Paris, soutenue le 5 décembre 1950.

Le présent travail a été entrepris dans un double but :

1° utiliser la méthode du spectrographe à cristal courbe par transmission à la mesure des largeurs des raies de spectres X. Certaines d'entre elles ayant été au préalable mesurées au spectromètre à double cristal, il serait possible de décider si les données de ce dernier peuvent être améliorées ;

2° savoir si l'on peut établir expérimentalement une influence éventuelle (prévue par la théorie et calculée par Breit) du moment magnétique du noyau sur les largeurs des raies des spectres de rayons X.

Dans le présent travail, les largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} des éléments compris entre 37 Rb et 50 Sn inclus (à l'exception de 43 Tc) ont été mesurées au spectrographe à cristal courbe par transmission. Il a été possible d'affirmer que la méthode du spectrographe à cristal courbe est capable de donner des résultats meilleurs que ceux obtenus avec le spectromètre à double cristal. Les largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} des éléments 37 Rb, 39 Y, 48 Cd, 49 In et 50 Sn ont été mesurées pour la première fois.

Le chapitre premier est une introduction à l'étude du problème de la largeur des raies spectrales en général. Au chapitre II les différentes méthodes de mesure de la largeur des raies des spectres X sont décrites et comparées. Le montage expérimental et la technique de mesure dont nous nous sommes servis sont décrits au chapitre III ainsi que les moyens que nous avons utilisés pour réduire au minimum les différentes causes d'élargissement inhérentes à toute méthode de mesure de la largeur des raies de spectres X. Enfin, le chapitre IV rapporte nos résultats en les discutant et en les comparant à ceux précédemment obtenus.

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA LARGEUR DES RAIES SPECTRALES

Si l'on examine l'enregistrement photographique d'un spectre de raies, l'on remarque que ces raies consistent en des bandes étroites d'une largeur finie où le noircissement décroît progressivement jusqu'à zéro des deux côtés du maximum central. C'est dire que les

radiations émises par l'atome ne sont pas strictement monochromatiques, mais qu'elles possèdent une certaine répartition d'intensité autour de la longueur d'onde λ_0 pour laquelle l'intensité est maximum.

La figure 1 donne la représentation graphique d'une raie spectrale avec en abscisse la longueur d'onde et en ordonnée l'intensité de la raie. La différence de longueur d'onde entre les points a et b (situés de part et d'autre du maximum) où l'intensité est réduite à la moitié de sa valeur maximum est communément appelée la « largeur à demi-hauteur » de la raie spectrale ; certains auteurs utilisent la « demi-largeur à demi-hauteur », mais dans ce qui suit, à moins de spécification explicite, l'expression « largeur de la raie » désignera la largeur totale à demi-hauteur. La demi-largeur à demi-hauteur n'a d'ailleurs aucune signification physique directe dans le cas des raies non symétriques.

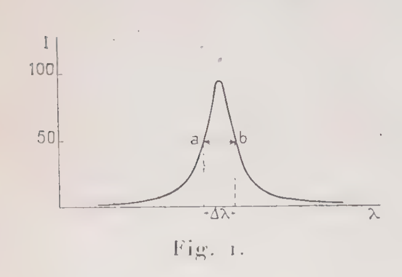


Fig. 1.

Des considérations générales nous apprennent que la largeur de la raie, telle que nous la donne l'expérience, est due à la superposition de deux éléments indépendants. Une partie de la largeur mesurée expérimentalement est attribuable aux effets d'élargissement dûs aux appareils utilisés. C'est dire que, même si la raie émise était strictement monochromatique, le dispositif d'enregistrement utilisé en donnerait toujours une image d'une certaine largeur. Par exemple, un effet d'élargissement commun à tous les spectrographes à diffraction cristalline se manifeste par ce que l'on appelle « la largeur due à la diffraction monocristalline des rayons X monochromatiques ».

La théorie de Darwin (1) et Ewald (2) indique en effet que, pour un monocristal parfait, la courbe de répartition de l'intensité réfléchie, en fonction du complément Φ de l'angle de réflexion, est une bande rectangulaire d'abscisse moyenne Φ_0 et de largeur :

$$\Delta\Phi = 4\delta \operatorname{cosec} 2\Phi_0 \tag{1}$$

où $\delta = 1 - \mu$ et Φ_0 est l'angle de Bragg corrigé de l'effet de l'indice de réfraction μ, et défini par les formules :

$$\left.\begin{aligned}\Phi_0 &= \Phi + \delta \sec \Phi \operatorname{cosec} \Phi \\ \Phi &= \arcsin (n\lambda/2d)\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

avec pour n, λ et d les définitions habituelles.

De même dans la méthode photographique photométrique, la largeur du spot du microphotomètre contribue à l'élargissement des raies. Nous examinerons plus loin en détail tous ces effets d'élargissement dus aux appareils d'enregistrement, et nous nous bornerons ici à discuter l'origine de ce que nous appellerons « la vraie largeur » d'une raie spectrale, en désignant par là la largeur qui nous aurait été donnée par un dispositif idéal ayant un effet d'élargissement nul.

La *vraie largeur* d'une raie spectrale résulte de la superposition d'un certain nombre de composantes que nous énumérerons d'abord pour les étudier ensuite en détail.

1° La *largeur naturelle*, propriété intrinsèque du processus de l'émission d'une raie par un atome et non affectée par son état de mouvement ou par sa position vis-à-vis des autres atomes.

2° La largeur Doppler due à l'agitation thermique.

3° La largeur due aux causes externes telles que les collisions, l'influence des champs des atomes voisins, etc.

4° La largeur due à ce que nous appellerons « effets possibles internes » tels que ceux dus au moment magnétique du noyau, à la multiplicité d'ordre supérieur, etc.

Largeur naturelle. — Ainsi que nous le verrons plus tard la largeur naturelle compte pour une grande partie dans la vraie largeur de la raie dans le domaine des rayons X. Théoriquement, elle est aussi la plus importante, puisqu'elle se rattache au processus même de l'émission de la radiation par l'atome.

Selon la théorie classique, la largeur naturelle est une conséquence directe de l'amortissement de l'oscillateur électronique. L'énergie d'un tel oscillateur décroît exponentiellement avec le temps suivant la formule :

$$E = E_0 e^{-\gamma t} \tag{3}$$

et l'amplitude varie comme :

$$A = A_0 e^{-\frac{1}{2}\gamma t} \tag{4}$$

où E_0 et A_0 sont respectivement l'énergie et l'amplitude au temps $t = 0$, et γ est une constante donnée par :

$$\gamma = 8\pi^2 e^2 \nu_0^2 / 3\, mc^3 \tag{5}$$

ici ν_0 est la fréquence de l'oscillateur et e, m, c, sont les constantes habituelles.

L'élongation de l'oscillateur est donnée par :

$$x = A_0 e^{-\frac{1}{2}\gamma t} \cos(2\pi\nu_0 t + \Phi). \tag{6}$$

Cette oscillation amortie donnera naissance à une raie non strictement monochromatique mais avec une certaine répartition spectrale d'intensité $I(\nu)$.

L'analyse de Fourier de la vibration amortie émise par l'oscillateur donne pour l'intensité en fonction de la fréquence :

$$I(\nu) = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma/2)^2} \tag{7a}$$

ou :

$$I(\nu) = \frac{I_0}{1 + \frac{16\pi^2(\nu_0 - \nu)^2}{\gamma^2}} \tag{7b}$$

où I_0 est l'intensité pour $\nu = \nu_0$.

Les équations (7) donnent les expressions classiques de la forme d'une raie spectrale. Elles permettent de calculer la valeur de ν pour laquelle $I\nu/I_0 = 1/2$ ou celle de λ/I_λ pour $I/I_0 = 1/2$. La largeur de la raie à mi-hauteur est alors $\omega_\nu = 2(\nu_0 - \nu)$ en unités de fréquence.

On a :

$$\omega_\nu = 4\pi^2 e^2 \nu_0^2 / 3\, mc^3. \tag{8}$$

Puisque $|\Delta\nu|/\nu = |\Delta\lambda|/\lambda$, et $c = \nu\lambda$, la largeur de la raie à demi-hauteur en unités de longueur d'onde est donnée par :

$$\omega_\lambda = \frac{\lambda}{\nu}\omega_\nu = \frac{c}{\nu_0^2}\omega_\nu$$

d'où :

$$\omega_\lambda = 4\pi e^2 / 3\, mc^2 = 0{,}116\ \text{UX}. \tag{9}$$

Ainsi, la théorie classique prévoit une largeur constante de 0,116 UX, indépendante de la longueur d'onde. Ce résultat est contraire à l'expérience. Nous savons en effet que : 1° les largeurs naturelles observées, compte tenu des divers effets d'élargissement, sont deux ou plusieurs fois plus grandes que celles données par la théorie classique ; 2° elles ne sont pas indépendantes de la longueur d'onde. Un exemple frappant de ce désaccord est donné par le fait suivant : malgré que les longueurs d'onde de $_{42}Mo_0 K_{\alpha_1}$ (707.8 UX) et

de 92 UL_{β_3} (707.4 UX) soient presque identiques, nous avons trouvé pour la première la largeur 0,260 UX et Williams (3) la largeur 0,764 UX pour la seconde.

Les largeurs des raies dépendent donc des propriétés des états initial et final qui interviennent dans l'émission.

C'est précisément de cela que tient compte la théorie quantique. Selon cette théorie, les niveaux d'énergie d'un atome (les transitions d'un niveau à d'autres donnant lieu aux raies spectrales) possèdent une certaine largeur. Ceci découle d'ailleurs de ce que chaque niveau est caractérisé par une durée τ de vie moyenne de l'atome excité sur ce niveau. En effet, les relations de Heisenberg donnent $\Delta E . \Delta t \sim h$, et il est facile de voir en y portant $\Delta t \sim \tau$ que le niveau d'énergie n'est pas infiniment étroit.

D'autre part la durée de vie moyenne d'un état excité A de l'atome est déterminée par deux facteurs :

1° la probabilité par unité de temps pour que l'atome passe spontanément de cet état à un autre C d'énergie plus faible avec émission d'une radiation ;

2° la probabilité par unité de temps pour que l'atome passe de cet état à un autre sans émission de radiation, l'énergie libérée servant à faire sortir un électron moins fortement lié (effet Auger).

Si Γ_A représente la probabilité totale de ces deux processus, on a :

$$\Gamma_A = \frac{1}{\tau_A} = \sum_{E_C < E_A} \gamma_{AC} + \sum_{E_C = E_A} \gamma_{AC}. \tag{10}$$

où τ_A est la durée de vie moyenne de l'état A et γ_{AC} est la probabilité par unité de temps pour que la transition $A \rightarrow C$ ait lieu. E_C et E_A représentent respectivement les énergies de l'atome dans les états C et A. La première somme à droite se rapporte aux transitions avec émission de radiation et la seconde aux transitions Auger. Pour pouvoir calculer Γ_A pour un état quelconque A, l'on substitue à γ_{AC} l'expression des probabilités de transition sous forme d'éléments de matrice, fonctions des coordonnées et des énergies d'interaction des électrons.

Selon ces hypothèses Weisskopf et Wigner (4) ont montré par des considérations de mécanique ondulatoire que la répartition spectrale de l'état A est donnée par :

$$I_A(\nu)d\nu = \frac{\Gamma_A}{2\pi} \cdot \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu_A - \nu)^2 + (\Gamma_A/2)^2} \tag{11}$$

où $\nu_A = E_A/h$. Cette équation montre que le niveau a une largeur $\Gamma_A/2\pi$ à demi-hauteur.

Supposons que la raie spectrale en question provienne de la transi-

tion de l'atome du niveau A au niveau B. L'état B sera à son tour caractérisé par les équations :

$$\Gamma_B = \frac{1}{\tau_B} = \sum_{E_D = E_B} \gamma_{BD} + \sum_{E_D = E_B} \gamma_{BD} \qquad (12)$$

et :

$$I_B(\nu)d\nu = \frac{\Gamma_B}{2\pi} \cdot \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu_B - \nu)^2 + (\Gamma_B/2)^2} \qquad (13)$$

D étant un état d'énergie inférieure à B.

La fréquence de la raie émise est :

$$\nu_0 = \nu_{AB} = \frac{1}{h}(E_A - E_B) \qquad (14)$$

et la répartition spectrale est donnée par :

$$I_{AB}(\nu) = \int_0^\infty I_A(\nu')I_B(\nu' - \nu)d\nu' = \frac{\Gamma_A + \Gamma_B}{2\pi} \cdot \frac{1}{4\pi^2(\nu_{AB} - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma_A + \Gamma_B}{2}\right)^2} \cdot (15)$$

Cette équation montre que :

1° la forme de la raie spectrale est la même qu'en théorie classique avec cependant une signification différente pour γ;

2° la largeur de la raie est la somme des largeurs des états initial et final ;

3° pour pouvoir calculer la largeur de la raie, il faut calculer les probabilités totales de transition :

$$\sum_{\text{rad.} + \text{Aug.}} \gamma_{AC} \quad \text{et} \quad \sum_{\text{rad.} + \text{Aug.}} \gamma_{BD}$$

pour les états initial et final.

Nous avons vu plus haut que pour calculer par exemple Γ_A, c'est-à-dire la somme $\sum_{\text{rad.} + \text{Aug.}} \gamma_{AC}$, nous devons substituer à γ_{AC} les expressions des probabilités de transition sous forme d'éléments de matrice, fonctions des coordonnées et des énergies d'interaction des électrons. Mais le calcul de ces éléments de matrice est très difficile. De tels calculs n'ont été effectués que dans le cas de 79 Au par Ramberg et Richtmyer (5). En présence de ces difficultés, Prins (6) et Margenau (7) ont proposé des méthodes plus aisées avec des hypothèses simplificatrices. Ces auteurs introduisent, à la place des éléments de matrice, les « intensités d'oscillateur » pour le calcul de Γ_A. Mais, puisque les intensités d'oscillateur ne sont elles-mêmes connues

qu'avec une précision relative, ce calcul approché ne nous donne qu'un ordre de grandeur des largeurs des raies spectrales. Un autre défaut de ces calculs est qu'ils négligent complètement la largeur due aux transitions Auger. Les théories basées sur des calculs de mécanique quantique ne nous apportent donc à l'heure actuelle que des données de peu de valeur sur les largeurs naturelles des raies spectrales.

LARGEUR DUE A L'EFFET DOPPLER. — L'effet Doppler joue un rôle important pour les gaz dans le domaine optique. Son influence est négligeable sur les largeurs mesurées des raies de spectres X.

LARGEUR DUE AUX « EFFETS EXTERNES ». — Les causes les moins connues de l'élargissement des raies spectrales sont peut-être les « effets externes » produits par :

1° les collisions entre atomes qui n'interviennent qu'à l'état gazeux et que nous pouvons par conséquent laisser de côté;

2° les champs des atomes voisins.

Des données expérimentales en faveur de l'existence des effets dus aux champs des atomes voisins ont été fournies par Parrat (8) qui a observé que :

1) les raies K_α de 20 Ca à 28 Ni sont nettement asymétriques, l'asymétrie décroissant quand le nombre atomique augmente ;

2) les raies K_α des métaux associés dans des alliages à d'autres éléments sont plus larges que celles des éléments purs.

On suppose que l'explication de ces effets doit être recherchée dans l'élargissement des niveaux d'énergie dû aux effets Zeeman et Stark des champs des atomes voisins. Bien que ces indications soient rudimentaires, elles montrent cependant que leur influence sur la largeur des raies n'est pas négligeable.

INFLUENCE POSSIBLE DE LA STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX SUR LA LARGEUR DES RAIES DANS LES SPECTRES DE RAYONS X. — Outre les diverses causes que nous avons considérées jusqu'à maintenant pour expliquer la largeur vraie d'une raie X, il en existe probablement une autre, à savoir, la décomposition des niveaux K, L, etc., sous l'influence du moment magnétique du noyau — ce que l'on désigne parfois du nom de structure hyperfine des niveaux profonds. L'un des buts du présent travail était de savoir si cette influence, prévue par la théorie et calculée par Breit (9), peut être mise en évidence par l'expérience. Nous donnerons donc de ce phénomène un aperçu général.

La structure hyperfine des niveaux optiques bien établie par l'expérience a été attribuée par Pauli à l'interaction entre le moment magnétique du noyau et le moment magnétique total (spin + orbital)

de l'électron correspondant au niveau en question ; et il n'est pas douteux qu'il y a une analogie parfaite entre structure hyperfine et structure fine. Dans le cas de la structure fine nous avons (dans le langage du modèle vectoriel de l'atome) un couplage entre moment orbital L et le spin S de l'électron ; et puisque la résultante $J = L + S$ doit être quantifiée le terme se décompose en $2S + 1$ composantes si $L > S$, et en $2L + 1$ composantes si $L < S$. Dans le cas de la structure hyperfine, il y a un couplage entre le moment angulaire total J de l'électron et le spin I du noyau ; et le niveau se décompose en $2I + 1$ sous-niveaux si $J > I$ ou en $2J + 1$ sous-niveaux si $J < I$.

De même que dans le cas de la structure fine où le déplacement ΔW d'une composante à partir du niveau primitif est donné par :

$$\Delta W = \frac{1}{2} C_{L,S}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]. \qquad (16)$$

Le déplacement d'une composante de structure hyperfine à partir du niveau avant décomposition est donné par :

$$\Delta W = \frac{1}{2} A[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \qquad (17)$$

Dans cette expression, le facteur A est proportionnel au champ magnétique dû à l'électron au point où se trouve le noyau, et au rapport g_I du moment magnétique au moment cinétique du noyau.

Ces considérations peuvent être appliquées à l'émission des raies K_{α_1} et K_{α_2} qui résultent respectivement des transitions $K \rightarrow L_{III}$ et $K \rightarrow L_{II}$. Pour le niveau K, nous avons $L = 0$, $S = 1/2$, $J = 1/2$. Par conséquent, pour une valeur quelconque non nulle du spin I, le niveau se décomposera en deux sous-niveaux, les valeurs correspondantes de F étant $I + \frac{1}{2}$ et $I - \frac{1}{2}$.

En portant successivement ces deux valeurs de F dans l'équation (17) on trouve pour la séparation ΔE entre les deux sous-niveaux :

$$\left.\begin{aligned} \Delta E &= 1/2\, A[(I + 1/2)(I + 3/2) - (I - 1/2)(I + 1/2)] \\ &= A(I + 1/2). \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Breit a appliqué les méthodes de la mécanique ondulatoire au calcul du facteur A pour la séparation hyperfine du niveau K. Il trouve pour cette séparation :

$$\Delta E = 2.08\left(\frac{Z}{100}\right)^3 (I + 1/2) \times \frac{1\,840\,\mu}{2I\mu_0} (2\rho^2 - \rho)^{-1} \text{ électrons-volts.} \qquad (19)$$

Dans cette expression μ est le moment magnétique du noyau, μ_0 est le magnéton de Bohr, $eh/4\pi mc$, et $(2\rho^2 - \rho)^{-1}$ est un facteur

de correction relativiste où $\rho = (1 - \alpha^2 Z^2)^{1/2}$, $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$ étant la constante de structure fine.

Si le moment magnétique du noyau est exprimé en magnétons nucléaires, $\mu_0/1840$, cette expression devient :

$$\Delta E = 1.04 \left(\frac{Z}{100}\right)^3 \left(I + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{\mu}{I}\right)(2\rho^2 - \rho)^{-1} \text{ électrons-volts.} \qquad (20)$$

Tableau I

Elément	Abondance a (0/0)	I (unités $h/2\pi$)	μ (magnétons nucléaires)	$\left(I + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{\mu}{I}\right)$	$\sum\left(I + \frac{1}{2}\right)\frac{\mu}{I}\frac{a}{100}$
$^{85}_{37}Rb$	72,8	5/2	1,3534	1,6241	2,180
$^{87}_{37}Rb$	27,2	3/2	2,7510	3,6680	
$^{87}_{38}Sr$	7,02	9/2	— 1,1	— 1,2	— 0,084
$^{89}_{39}Y$	100	1/2	— 0,14	— 0,28	— 0,28
$^{93}_{41}Nb$	100	9/2	6,1659	6,8510	6,851
$^{95}_{42}Mo$	15,7	5/2	— 0,9098	— 1,0917	— 0,277
$^{97}_{42}Mo$	9,45	5/2	— 0,9289	— 1,1148	
$^{107}_{47}Ag$	51,35	1/2	— 0,086	— 0,172	— 0,243
$^{109}_{47}Ag$	48,65	1/2	— 0,159	— 0,318	
$^{111}_{48}Cd$	12,75	1/2	— 0,5923	— 1,1846	— 0,303
$^{113}_{48}Cd$	12,26	1/2	— 0,6196	— 1,2392	
$^{113}_{49}In$	4,23	9/2	5,4972	6,1080	6,120
$^{115}_{49}In$	95,77	9/2	5,5088	6,1209	
$^{115}_{50}Sn$	0,35	1/2	— 0,9134	— 1,8268	— 0,330
$^{117}_{50}Sn$	7,54	1/2	— 0,9951	— 1,9902	
$^{119}_{50}Sn$	8,62	1/2	— 1,0411	— 2,0822	

Notes : 1) Les valeurs de I et μ utilisées dans ce tableau sont tirées de Bene, Denis et Exterman. *J. de phys.*, 1950, **11**, 41 D.
2) Les valeurs de a sont tirées de Seaborg et Perlman, *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 585.

Ainsi l'importance de la séparation hyperfine des niveaux pour l'état K augmente avec la valeur du produit $(I + 1/2)(\mu/I)$. On ne peut pas espérer atteindre expérimentalement la résolution de ces structures hyperfines, la distance des composantes étant inférieure à leur largeur. Mais si la valeur du produit $(I + 1/2)(\mu/I)$ est particulièrement élevée pour certains éléments, il peut en résulter un élargissement observable de l'ensemble de la raie K. Nous avons donc

réuni dans le tableau I les plus récentes données expérimentales concernant les spins et les moments magnétiques des noyaux des différents isotopes des éléments que nous avons étudiés. Ce tableau indique que les éléments 41 Nb et 49 In sont particulièrement intéressants.

Nous pouvons calculer, en utilisant la formule de Breit, la valeur absolue de la séparation hyperfine pour le niveau K. Il vient pour 41 Nb, $\Delta E = 0{,}563$ eV, correspondant à 0,025 UX.

Avec la technique actuelle de la spectrographie des rayons X, il serait illusoire de vouloir mettre en évidence cette décomposition du niveau K au moyen des spectres d'absorption, car cela signifierait la possibilité de séparer deux discontinuités d'absorption distantes seulement de 0,025 UX dans la région de 500 UX. Le problème se complique plus encore du fait que les discontinuités d'absorption ont une largeur propre et présentent souvent une structure fine : elles ne peuvent être en pratique localisées avec précision.

Nous avons donc cherché à utiliser les spectres d'émission et en particulier les raies K_{α_1} et K_{α_2}.

Cette méthode nous entraîne à étudier, en plus de la structure hyperfine du niveau K, celles des niveaux L_{II} et L_{III} en nous donnant : *a*) le nombre de composantes hyperfines, *b*) leurs distances mutuelles. Nous devons d'autre part avoir des précisions sur les intensités relatives des transitions d'un de ces niveaux à un niveau K.

Nous savons que des considérations basées sur le modèle vectoriel de l'atome donnent d'une façon complète le *nombre* de composantes hyperfines. Ainsi pour le niveau L_{II} on a :

$$L = 1, \qquad S = 1/2 \qquad J = 1/2 \qquad \text{et} \qquad I = 9/2$$

le niveau se décompose donc en deux sous-niveaux avec pour F les valeurs 5 et 4.

Pour le niveau L_{III} on a $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 3/2$, $I = 9/2$, il sera donc décomposé en quatre sous-niveaux avec pour F les valeurs 6, 5, 4 et 3. La figure 2 nous donne les différents niveaux hyperfins K, L_{II}, L_{III} ; et nous avons indiqué par des flèches les transitions permises entre ces niveaux suivant les règles de sélection $\Delta F = 0, \pm 1$.

Nous voyons que la raie K_{α_1} compte six composantes hyperfines et la raie K_{α_2} quatre. Pour savoir comment ces composantes sont disposées l'une par rapport à l'autre, nous devrions connaître les écarts absolus des sous-niveaux L_{II} et L_{III}. Quoique des considérations basées sur le modèle vectoriel de l'atome permettent de prévoir les distances *relatives* des sous-niveaux (règle des intervalles), les résultats quant à la valeur absolue des écarts ne sont malheureusement que très approximatifs. Même des calculs de mécanique ondulatoire donnent des résultats peu satisfaisants. Toute la difficulté

réside dans le calcul du facteur A de l'équation (17). Toutefois, nous pourrions essayer de nous laisser guider par certaines considérations générales sur la nature de ce facteur. Nous avons déjà vu que A doit être proportionnel au champ magnétique dû à l'électron au point où se trouve le noyau. Cela nous mène à cette importante conclusion que la valeur absolue de l'écart hyperfin d'un terme S est toujours plus grande que dans le cas des autres termes ; car, la fonction propre étant plus grande pour un terme S (correspondant dans le modèle de Bohr à des orbites pendulaires) que pour d'autres termes, l'électron S se trouve plus souvent près du noyau que les électrons p, d, etc.

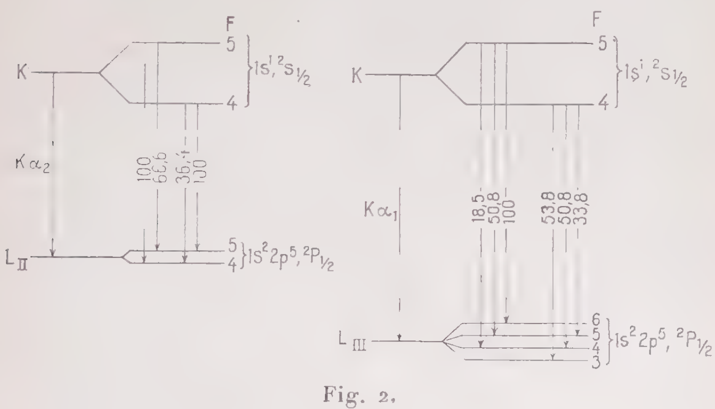


Fig. 2.

D'autre part, Breit estime que la valeur de la séparation hyperfine pour le niveau L_I ou $1S^2$, $2S^1$, $2S^{1/2}$ est égale à 1/6 ou 1/8 de celle correspondante au niveau K. Et d'après ce qui a été dit plus haut, nous aboutissons à cette conclusion très utile : quoiqu'il soit très difficile à l'heure actuelle de connaître exactement la valeur absolue des séparations hyperfines des niveaux L_{II} et L_{III}, nous pouvons affirmer que ces séparations sont de beaucoup inférieures à celles du niveau K.

La raie K_{α_1} serait donc en réalité constituée de deux *groupes* de raies, séparés l'un de l'autre par environ 0,025 UX pour 41 Nb et par environ 0,019 UX pour 49 In, chacun de ces groupes étant d'ailleurs composé de trois raies très rapprochées. Il en serait de même pour la structure de la raie K_{α_2} sauf que chacun des groupes compterait deux raies très rapprochées au lieu de trois. Si nous avions voulu connaître seulement les intensités relatives de ces *groupes* de raies, les règles de somme de Burger et Dorgelo (10) auraient été suffisantes, elles s'énoncent ainsi :

1) La somme des intensités de toutes les raies d'un multiplet hyperfin issues d'un même niveau est proportionnelle au poids statistique $(2F + 1)$ de ce niveau initial.

2) La somme des intensités de toutes les raies d'un multiplet hyperfin qui aboutissent à un même niveau est proportionnelle au poids statistique $(2F + 1)$ de ce niveau final. (Le poids statistique $2F + 1$ donne le nombre de niveaux magnétiques résultant de la décomposition du niveau hyperfin F lorsque l'atome est placé dans un champ magnétique, comme dans l'effet Back-Goudsmit).

Si l'on applique ces règles, on voit qu'aussi bien pour K_{α_1} que pour K_{α_2} les intensités des deux groupes sont dans le rapport :

$$\frac{(2 \times 5) + 1}{(2 \times 4) + 1} = \frac{11}{9} .$$

Mais si nous voulions connaître les intensités de chacune des composantes du groupe, les règles de somme ne suffiraient pas. Nous devrions alors utiliser les formules d'intensité déduites du modèle classique de l'atome en appliquant le principe de correspondance énoncé par Kronig (11), Russel (12) et Sommerfeld et Honl (13). Ces auteurs trouvent par une analyse de Fourier du mouvement de précession de l'électron jointe aux règles de sommation des intensités que les intensités relatives des composantes d'un multiplet hyperfin sont données par les formules suivantes :

Pour les transitions $J - 1 \rightarrow J$

$$F - 1 \rightarrow F, \text{ Intensité} = \frac{(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F}$$

$$F \rightarrow F, \text{ Intensité} = - \frac{(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{F(F + 1)}$$

$$F + 1 \rightarrow F, \text{ Intensité} = \frac{(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1}$$

Pour les transitions $J \rightarrow J$

$$F - 1 \rightarrow F, \text{ Intensité} = - \frac{(J + I + F + 1)(J + F - I)(J - F + I + 1)(J - F - I)}{F}$$

$$F \rightarrow F, \text{ Intensité} = \frac{[J(J + 1) + F(F + 1) - I(I + 1)]^2(2F + 1)}{F(F + 1)}$$

$$F + 1 \rightarrow F, \text{ Intensité} = - \frac{(J + F + I + 2)(J + F - I + 1)(J - F + I)(J - F - I - 1)}{(F + 1)}$$

En nous servant de ces formules nous pouvons obtenir les intensités relatives des différentes composantes hyperfines indiquées dans la figure 2.

Nous pouvons résumer ainsi toutes les données concernant la structure hyperfine des raies K_{α_1} et K_{α_2} d'un atome dont le noyau a le spin 9/2 :

1) La raie K_{α_1} est vraisemblablement composée de six raies qui se présentent en deux groupes de trois raies très rapprochées. Les intensités de ces deux groupes sont dans le rapport 11/9. Leur distance en unités de longueur d'onde est d'environ 0,025 UX dans le cas de 41 Nb et de 0,019 UX dans le cas de 49 In. Quoique nous ne sachions pas les valeurs exactes des écarts à l'intérieur de chaque groupe, nous sommes en mesure d'affirmer que ces écarts sont très petits par rapport à la distance qui sépare ces deux groupes.

2) La raie K_{α_2} se décompose de même en deux groupes ; mais chacun de ceux-ci ne compte que deux raies très rapprochées au lieu de trois. La distance en unités de longueur d'onde qui sépare ces groupes et le rapport de leurs intensités sont les mêmes que dans le cas de la raie K_{α_1}.

Nous avons dit que, quel que soit le pouvoir de résolution d'un spectrographe, il serait impossible de séparer les deux groupes car chacun d'eux possède une largeur naturelle de l'ordre de 10 fois la distance qui les sépare. Par contre, nous pourrions observer un élargissement des raies K_{α_1} et K_{α_2}. Cet élargissement serait d'environ 0,019 UX dans le cas de 49 In et de 0,025 UX dans celui de 41 Nb, et il s'ajouterait aux largeurs normales de ces deux raies. L'observation de cette anomalie a été l'un des buts de nos recherches.

Influence du déplacement isotopique sur la largeur des raies dans les spectres de rayons X. — On a observé dans les spectres optiques que les raies correspondant aux différents isotopes d'un élément n'ont généralement pas la même longueur d'onde, celle-ci étant d'autant plus faible que l'isotope est plus lourd. En admettant qu'un tel effet intervient également dans les spectres X, et en effectuant des calculs suivant une méthode indiquée par Bethe (14) l'on trouve que même dans le cas de 50 Sn les raies K_{α_1} correspondant à Sn 112 et Sn 124 doivent être distantes d'environ 0,0003 UX (Parmi les éléments que nous avons étudiés, 50 Sn est celui qui a la plus grande différence entre la masse atomique de l'isotope stable le plus lourd et celle de l'isotope stable le plus léger).

L'élargissement apparent de la raie que produirait une telle séparation est donc négligeable devant la largeur naturelle classique 0,116 UX.

Influence de la multiplicité élevée possible des niveaux profonds sur la largeur des raies X. — L'on admet généralement pour déterminer les termes spectraux X que dans l'atome la seule origine du

moment angulaire est une couche électronique profonde à laquelle manque un électron. Mais si cependant l'on considère un atome dont la sous-couche contenant les électrons de valence est incomplète, nous aurions, selon Coster (15), pour obtenir le moment angulaire total de l'atome, à composer le moment angulaire J_2 de cette couche avec le moment angulaire J_1 de la couche profonde. De même que dans le cas des spectres optiques, nous obtiendrons alors plusieurs valeurs de J pour la même valeur de J_1. Il faut donc s'attendre à rencontrer également dans les spectres X une structure fine des niveaux d'énergie.

En effet, Van der Tuuk (16) a pu observer une structure complexe des niveaux N des terres rares. Cependant, dans le cas des niveaux K et L un tel effet n'a pas été observé, et peut être considéré comme étant très petit. Toutefois, selon Coster, il peut contribuer à la largeur totale de la raie.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE MESURE DES LARGEURS DE RAIES DANS LES SPECTRES X

LE SPECTROMÈTRE A CRISTAL UNIQUE. — Quoique cet instrument dont l'importance historique est grande ait été fort utilisé pour la détermination des longueurs d'onde pendant les premières années de la spectrographie des rayons X, A. M. Compton (17), en 1922, fut le premier à s'en servir pour la mesure des largeurs des raies de spectres X (raies L de 74 W). Plus tard cet appareil fut utilisé par Richtmyer (18), Valasek (19) et plus récemment par Coster et de Lang (20) dans le même but.

Le cristal unique peut permettre d'enregistrer les spectres X soit avec une chambre d'ionisation (Compton, Richtmyer), soit au moyen d'une plaque photographique (Valasek, Coster et de Lang).

La réflexion de Bragg pour un faisceau monochromatique se fait dans un intervalle angulaire fini, déterminé par la demi-largeur angulaire w_c de la courbe de répartition de l'intensité réfléchie par un monocristal en fonction de complément de l'angle d'incidence (« single crystal diffraction pattern »).

Par suite, la demi-largeur angulaire w de la courbe de balayage devient une fonction de deux facteurs indépendants, à savoir la demi-largeur angulaire Δ due au système des fentes, et celle, w_c, due à la diffraction cristalline. En supposant que la « figure de diffraction » donnée par un monocristal a une forme de courbe en cloche de Gauss, Allison (21) par une méthode graphique, et Ramachandran (22) par

une méthode analytique ont étudié comment w varie avec Δ exprimé en unités w_c, dans le cas d'un spectrographe à cristal fixe et faisceau divergent. Ils trouvent que pour $\Delta \leqslant (1/4) w_c$ la demi-largeur angulaire w de l'image sur la plaque photographique est simplement w_c et que la largeur de la fente ne contribue en rien à la largeur observée. On pourrait, d'après Allison (21), trouver une expression du maximum du pouvoir de résolution si on admettait que deux raies sont supposées résolues quand la distance de leurs sommets est égale à à deux fois leur demi-largeur. En différenciant l'équation de Bragg, il vient :

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{d\theta}. \qquad (21)$$

Or, $d\theta = 2w$ selon la suggestion de Allison. Le plus grand pouvoir de résolution est donc obtenu pour $\Delta \leqslant \frac{1}{4} w_c$, ici $w = w_c$ et l'on a :

$$\left(\frac{\lambda}{d\lambda}\right)_{\text{max.}} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{2w_c}. \qquad (22)$$

Le principal inconvénient des dispositifs à cristal unique est leur faible luminosité.

Le spectromètre a double cristal. — Le caractère essentiel de cette méthode est que la réflexion a lieu successivement sur deux cristaux orientés convenablement l'un par rapport à l'autre et par rapport au faisceau incident. Les premiers qui se sont servis de cette méthode dans la mesure des largeurs des raies de spectres X furent Ehrenberg et Mark (24), en 1927. Ce sont ces auteurs qui reconnurent les premiers que cette méthode est susceptible de fournir un grand pouvoir de résolution. Depuis lors, le spectromètre à double cristal attira plusieurs chercheurs, pour la plupart américains. Le développement et le perfectionnement de l'appareil sont principalement dus aux recherches expérimentales de Allison (25), du Mond (25) et Richtmyer et son école (27) et aux travaux théoriques de Schwarzchild (28), Laue (29) et Spencer (30). Parmi les chercheurs qui se sont intéressés à la mesure des largeurs des raies de spectres X nous pouvons citer entre autres les noms de Allison (31) (qui mesura les largeurs de raies K_{α_1} et K_{α_2} de la plupart des éléments compris entre 26 Fe et 47 Ag), Parrat (32) (raies K_α et K_γ des éléments compris entre 20 Ca et 28 Ni), Williams (33) (raies L des éléments compris entre 74 W et 92 U).

Le spectromètre à double cristal possède une luminosité nettement plus grande que celle que nous pourrions obtenir avec un spectromètre à cristal unique dont les dimensions seraient suffisamment grandes pour donner le maximum de pouvoir de résolution.

En outre, le pouvoir de résolution maximum qui peut être atteint

avec le double cristal est, ainsi que l'a montré Allison (21), plus grand que le maximum susceptible d'être obtenu avec un dispositif à cristal unique. Le maximum du pouvoir de résolution susceptible d'être obtenu avec un spectromètre à double cristal :

$$\left(\frac{\lambda}{d\lambda_{\max}}\right) = \frac{\sqrt{2}\ \mathrm{tg}\,\theta}{2w_c} . \qquad (23)$$

Il est $\sqrt{2}$ fois plus grand que dans le cas d'un spectromètre à cristal unique (1er ordre) utilisant les mêmes cristaux et le même système de plans réticulaires.

Le spectrographe à cristal courbe (par transmission). — Cette belle méthode, qui consiste à utiliser un cristal courbe pour enregistrer les spectres de rayons X, a été mise au point par Mlle Cauchois (34) en 1932 et a été très employée par un grand nombre de chercheurs dans la spectroscopie des rayons X et γ. Le premier qui s'en soit servi dans la mesure des largeurs des raies de spectres X fut Carlsson Ingelstam (35) qui mesura, en 1933, la largeur de MoK_{α_1} et plus tard les largeurs des raies $K_{\alpha_1}K_{\alpha_2}$ des éléments lourds en adoptant la technique photographique photométrique.

Un des avantages du spectrographe à cristal courbe est évidemment sa grande luminosité. En effet, le faisceau incident n'est pas délimité par des fentes et le cristal courbe fait converger les rayons sur le cercle de focalisation ; par suite la luminosité de ce spectrographe est considérablement plus grande que celle du spectrographe a cristal unique ou même du spectromètre à double cristal. En outre, la raie qui se forme sur la plaque photographique n'est l'image d'aucune fente mais résulte d'une focalisation ; et dans la mesure des largeurs des raies spectrales, le pouvoir de résolution est déterminé uniquement par la finesse de ce foyer si l'on excepte la largeur due à la réflexion cristalline. Toutefois des facteurs importants tendent à réduire sa finesse. Ce sont les aberrations dues à l'ouverture et à la hauteur du cristal.

Nous considérerons plus tard en détail toutes ces causes d'élargissement. Nous dirons seulement maintenant qu'il est possible, en augmentant le rayon de courbure du cristal de diminuer l'action de ces causes d'élargissement de telle façon que le pouvoir de résolution soit déterminé uniquement par la largeur w_c due à la réflexion cristalline. Un autre avantage réside dans la possibilité de choisir un système de plans réticulaires pour lequel w_c est plus petit que dans le cas des plans de clivage de la calcite dont se sont servis la plupart des chercheurs travaillant sur le spectromètre à double cristal. Ceci est particulièrement simple dans le cas du mica qui dispose d'une si grande variété de plans réticulaires. Il devient donc clair qu'avec un choix convenable des dimensions du spectrographe

et du système de plans, l'on peut obtenir avec un spectrographe à cristal courbe un pouvoir de résolution plus grand que celui atteint par des chercheurs américains travaillant sur le spectromètre à double cristal, malgré le facteur $\sqrt{2}$ qui intervient théoriquement en faveur de ce dernier.

Mentionnons enfin les avantages des méthodes utilisant la technique photographique photométrique sur celles utilisant la chambre d'ionisation.

1) Dans la méthode à ionisation, le tube à rayons X doit être maintenu à un régime rigoureusement constant. Cela nécessite une préparation soignée des anticathodes, un vide extrêmement poussé dans le tube à rayons X et bien d'autres complications dans les dispositifs de régulation et de contrôle. La méthode photographique ne présente pas ces inconvénients puisque le tube à rayons X n'a pas besoin d'être maintenu à un régime rigoureusement constant. Cela permet, d'ailleurs, l'étude des spectres d'éléments que l'on ne peut obtenir à l'état métallique mais seulement sous forme de composés chimiques. On peut utiliser ces composés en poudre étendus en couche mince sur l'anticathode.

2) La méthode photographique-photométrique donne des courbes photométriques continues. Ceci élimine l'équation personnelle dont est entachée la construction de courbes par points.

Toutes ces considérations établissent que le spectrographe à cristal courbe est l'appareil le mieux adapté à la mesure des largeurs des raies dans les spectres de rayons X.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DU MONTAGE ET TECHNIQUE DE MESURE

Installation de rayons X. — Nous nous sommes servis pour la production des rayons X d'un tube démontable type Beaudoin alimenté sous 22 à 32 kV (tension constante) selon la nature de l'anticathode.

Préparation des anticathodes. — Toutes les fois que cela a été possible, nous avons utilisé le métal pur comme anticathode, soit en soudant une lame du métal sur une anticathode de cuivre, soit en recouvrant celle-ci d'un film épais du métal par électrolyse ou par fusion. Dans des cas où aucun de ces procédés n'était utilisable, nous avons enduit une anticathode striée en cuivre avec un composé chimique du métal (généralement un oxyde) ou avec de la mousse de ce métal. Evidemment dans de tels cas, le fonctionnement du tube était

plutôt instable au début à cause de la dissociation du composé chimique ou du dégagement des gaz absorbés ; mais les spectres n'étaient enregistrés que quand les conditions stables de fonctionnement étaient atteintes (tableau II).

TABLEAU II

Elément	Nature de l'anticathode
37 Rb	Chlorure sur anticathode striée en cuivre.
38 Sr	Oxyde sur cuivre.
39 Y	Oxyde sur cuivre.
40 Zr	Oxyde sur cuivre.
41 Nb	Oxyde sur cuivre.
42 Mo	Disque de Mo épais soudé sur cuivre.
44 Ru [1]	Mousse du métal sur anticathode striée en cuivre.
45 Rh [1]	Mousse du métal sur anticathode striée en cuivre.
46 Pd	Lame de métal soudée sur du cuivre.
47 Ag	Lame de métal soudée sur du cuivre.
48 Cd	Dépôt électrolytique sur cuivre.
49 In	Métal fondu recouvrant une lame de Ag soudée sur Cu.
50 Sn	Dépôt électrolytique sur Cu.

[1] Le tube fonctionne au début pendant environ 2 minutes sans refroidissement de l'anticathode. Un film mince et brillant du métal se trouve ainsi déposé sur le cuivre.

LE SPECTROGRAPHE. — Nous avons adapté le spectrographe construit par Frilley (36) pour l'étude des spectres de rayons γ.

Le cristal est une lame de mica de 0,2 mm environ d'épaisseur et de dimensions 4×3 cm. Elle est montée dans le porte-cristal cylindrique de 1 m de rayon de manière que les plans responsables de la formation des spectres soient parallèles aux génératrices du cylindre suivant lequel la lame est incurvée. Ce sont des plans $(33\bar{1})$ dont la distance réticulaire est de 1,498 Å et ils sont presque normaux ($\alpha = 30'$) à la surface de la lame, c'est-à-dire aux plans de clivage du mica.

Le châssis-plaque du format 6×13, peut glisser parallèlement à la plaque dans des glissières portées par le support.

RÉGLAGE DU SPECTROGRAPHE. — Les dispositifs de réglage dont l'appareil est muni permettent de définir d'une manière assez précise les orientations respectives du cristal, de la plaque et du faisceau incident, mais non la distance de la plaque du cristal. Cette dernière est réglée avec précision par une méthode photographique. Selon Mlle Cauchois, la latitude de mise au point suivant l'axe du cristal

a la valeur $2R \sin^2 \theta \sin \omega$ où R est le rayon de courbure du cristal, θ l'angle de Bragg et 2ω l'ouverture utile du cristal. Par suite, la latitude de mise au point suivant l'axe du spectrographe est :

$$\delta = 2R \sin^2 \theta \sin \omega / \cos \theta. \quad (24)$$

Par exemple, pour $M_0K_{\alpha_1}$, $\theta = 13°40'$ (avec $d = 1{,}498$ Å), $R = 1\,000$ mm., ω est déterminé non par l'ouverture totale du cristal, mais par la largeur du foyer du tube à rayons X. Cette largeur était de 12 mm. Comme, d'autre part, la distance du foyer au cristal était de 140 mm., et celle du cristal à la plaque de 971 mm., ω est donné par $2\omega = 12/(971 + 140) = 38'$ ou $\omega = 19'$. Avec ces valeurs de R, θ et ω, il vient $\delta \simeq 0{,}65$ mm. Mais le calcul de la latitude de mise au point tel qu'il a été effectué par Mlle Cauchois n'est basé que sur des considérations d'élargissement de la raie en raison de l'ouverture du cristal. En pratique cependant, il y a d'autres causes d'élargissement : élargissement dû à la réflexion cristalline, à la hauteur du cristal, etc. Ces causes d'élargissement tendent à accroître la latitude de mise au point jusqu'à une valeur qui d'après nos expériences est supérieure à 1 mm. Pour pouvoir déterminer la position exacte de mise au point, nous avons donc déplacé la plaque photographique de 5 mm. en 5 mm. de part et d'autre de la position déterminée par le moyen indiqué ci-dessus. On enregistre le spectre dans chacune de ces positions, la plaque étant en outre déplacée latéralement chaque fois. Les spectres sont ensuite examinés avec un microscope à faible puissance et la position exacte de la mise au point déterminée d'après la finesse des raies. Nous estimons qu'en adoptant cette méthode, l'erreur possible commise sur la position exacte de la mise au point n'aura pas été supérieure à 1 mm. et que, par conséquent, l'emploi de cette méthode pour trouver par photographie la vraie position de la plaque n'introduit aucun élargissement de la raie.

Enregistrement photographique des spectres, méthode de mesure. — Dans les méthodes de mesure de largeur des raies de spectres X qui utilisent une chambre d'ionisation pour enregistrer le profil de la raie, la largeur de celle-ci peut être lue directement à mi-hauteur de la courbe d'ionisation, en tenant compte bien entendu de l'intensité du fond continu. Il n'en est pas de même dans le cas de la méthode photographique photométrique. En raison du caractère non linéaire de la courbe de noircissement et de la forme logarithmique de la courbe de déviation du galvanomètre du microphotomètre en fonction de la densité de la plaque photographique, la demi-hauteur du profil photométrique de la raie ne correspond pas à la moitié du maximum d'intensité. Il est donc d'usage dans la méthode photographique d'étalonner la plaque photographique à l'aide d'un coin optique ou d'un secteur tournant afin de déterminer

quelle hauteur correspond à la moitié du maximum d'intensité. Ce procédé est difficile à mettre en œuvre et des complications gênantes sont en outre introduites par l'intensité du fond continu.

D'autre part, nous savons que pour les éléments de nombres atomiques moyens, il a été établi expérimentalement (37) que le rapport des intensités des raies K_{α_1} et K_{α_2} est égal à 2/1 ; c'est là une circonstance particulièrement favorable, car, si l'on néglige pour le moment la différence des largeurs de ces raies et si l'on suppose que la courbe de densité de noircissement est la même pour les deux raies (ce qui se justifie quand on remarque que la différence de leurs longueurs d'onde est inférieure à 5 UX) le sommet du profil photométrique de K_{α_2} pourra être considéré comme correspondant à la moitié de l'intensité de la raie K_{α_1}. De plus, ce résultat ne sera en rien modifié par la présence du fond continu car si l'intensité de ce dernier reste la même — hypothèse nullement inacceptable — le sommet du profil de K_{α_2} et les points du profil de K_{α_1} correspondant à la moitié du maximum d'intensité seront modifiés de la même façon. Ainsi nous déterminerons facilement la largeur de K_{α_1} en mesurant la largeur de son profil photométrique au niveau du sommet du profil de K_{α_2}, en évitant ainsi les difficultés d'étalonnage de la plaque photographique.

Il n'est évidemment pas possible d'utiliser le même procédé pour mesurer la largeur de K_{α_2} puisqu'il n'existe pas dans le spectre K de raie deux fois moins intense que K_{α_2}. Cependant d'autres considérations — que nous indiquerons par la suite — permettent de déterminer le rapport des largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} à partir de deux spectres dont les intensités sont dans le rapport 2 : 1, photographiés côte à côte sur la même plaque. Et comme la largeur de K_{α_1} peut être mesurée ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, ce rapport nous donnera la largeur de K_{α_2}.

Sur chacune des plaques, nous avons donc enregistré deux spectres, côte à côte, dont le rapport d'intensité est aussi exactement que possible égal à 1/2. Ceci peut être réalisé en adoptant des temps de pose dans le rapport 1/2 et en maintenant constantes, pendant les poses, les conditions de fonctionnement du tube à rayons X grâce aux rhéostats intercalés dans les circuits du filament et du primaire du transformateur.

Hoyt (38) a vérifié par l'expérience que le profil réel d'une raie X correspond à l'équation :

$$I_\lambda = \frac{I_{\lambda_0}}{1 + \left[\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{L}\right]^2} \qquad (25)$$

où I_λ est l'intensité qui correspond à la longueur d'onde λ, I_{λ_0} l'intensité maxima correspondant à λ_0 et L la largeur à mi-hauteur de la raie. D'autre part, si à mi-hauteur deux raies ont des largeurs L_1 et L_2 nous pouvons montrer que quelle que soit la fraction de hauteur à laquelle nous les mesurons, ces largeurs restent dans le rapport L_1/L_2. En effet, supposons que nous mesurions les largeurs x_1 et x_2 de ces raies au point où $I_\lambda/I_{\lambda_0} = 1/n$, nous avons alors :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2x_1/2}{L_1}\right)^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2x_2/2}{L_2}\right)^2} \qquad (26)$$

ce qui donne :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{L_1}{L_2}$$

pour toute valeur de n.

Ainsi nous voyons que si sur chacun des profils photométriques des raies K_{α_1} et K_{α_2} nous connaissons un point pour lequel l'intensité (et non le noircissement) est égale à une fraction donnée de l'intensité maxima correspondante, le rapport des largeurs des profils photométriques en ces points donnera le rapport des largeurs à mi-hauteur des deux raies. Ces deux points sont fournis par les sommets des raies K_{α_1} et K_{α_2} dans le second spectre qui, ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, est approximativement deux fois moins intense que le premier (ce qui correspond à $n \simeq 2$). Il suffit donc de mesurer les largeurs de K_{α_1} et K_{α_2} du premier spectre au niveau des sommets des raies homologues du second spectre. Le rapport de ces largeurs fournira le rapport des largeurs à mi-hauteur des raies K_{α_1} et K_{α_2}.

Nous devons peut-être insister sur ce que cette mesure n'est nullement affectée par la présence du fond continu tant qu'il reste uniforme sur toute la région couvrant les deux spectres. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons photographié les deux spectres très près l'un de l'autre.

Pour photographier les spectres, nous avons utilisé des plaques Superfulgur Guilleminot, développées avec le révélateur Agfa 17 pour grain fin en 45 minutes à une température voisine de 0° C. Cette technique permet de diminuer très notablement le voile général et la grosseur du grain.

Discussion des causes d'élargissement et essais en vue de réduire leurs effets. — Ainsi que nous l'avons déjà établi, la largeur d'une raie X telle qu'elle est finalement donnée par l'un quelconque des appareils précédemment etudiés, résulte de la superposition de deux parties distinctes : la première c'est « la largeur vraie » ou encore la largeur de la raie telle qu'elle est émise par le tube à rayons X, la

deuxième se rapporte à « l'élargissement dû au dispositif », cet élargissement pouvant provenir de causes distinctes et parfois indépendantes. Il est évidemment intéressant dans la mesure des largeurs des raies de spectres de rayons X de pouvoir reduire au minimum l'élargissement dû à l'appareil. D'autre part, si l'on voulait déduire la vraie largeur de la largeur observée, il serait nécessaire de pouvoir estimer un ordre de grandeur des divers élargissements et connaître de quelle façon chacun de ces élargissements se manifeste dans la largeur finalement observée. Nous nous bornerons cependant ici à discuter les diverses causes d'élargissement inhérentes à un spectrographe à cristal courbe et à faire état de ce que nous avons fait, dans le cas de notre spectrographe, pour réduire au minimum cet élargissement. Toutes les fois que cela sera possible, nous essaierons également d'obtenir un ordre de grandeur de cet élargissement ; mais il faut remarquer dès maintenant que ces valeurs n'auront rien de rigoureux puisque les formules mathématiques qui les donnent n'ont pas encore reçu confirmation expérimentale. La discussion du mécanisme suivant lequel les diverses causes d'élargissement agissent sur la largeur finalement mesurée sera réservée au chapitre suivant.

1) *Elargissement dû à la réflexion cristalline.* — Cette cause d'élargissement est inhérente a toutes les méthodes de mesure des largeurs des raies X utilisant la réflexion cristalline. La réflexion des ondes planes sur un cristal parfait idéal et ne possédant ni mâcles ni structure mosaïque a été étudiée au point de vue théorique par Darwin (1) et Ewald (2). Leur théorie montre que quand les ondes planes monochromatiques tombent sur un cristal idéal formé d'électrons situés sur des plans séparés par une distance constante, la courbe de réflexion (tracée en portant en abscisse le complément de l'angle d'incidence et en ordonnée l'intensité réfléchie) ne comporte pas un maximum aigu (l'intensité réfléchie étant nulle partout excepté au point correspondant à l'angle de Bragg), mais que la région qui correspond à la réflexion 100 o/o possède une largeur angulaire finie donnée par :

$$\Delta\theta = 4\delta \operatorname{cosec} 2\theta_0$$

ou :

$$4\delta \operatorname{ctg} 2\theta_0 \qquad (27)$$

selon que le vecteur électrique du rayonnement incident est perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence. Ici $\delta = 1 - \mu$, μ étant l'indice de réfraction et θ_0 est l'angle de Bragg après correction d'indice suivant les équations :

avec :

$$\left.\begin{aligned} \theta_0 &= \theta + \delta \sec \theta . \operatorname{cosec} \theta \\ \theta &= \arcsin(n\lambda/2d) \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

En dehors de la région où la réflexion est de 100 o/o l'intensité décroît rapidement suivant les équations :

$$\left.\begin{aligned} I_{\theta'} &= I_{\theta_0}\left[\frac{\Delta\theta}{2(\theta'-\theta_0)+\left\{4(\theta'-\theta_0)^2-\overline{\Delta\theta}^2\right\}^{1/2}}\right]^2 \\ &\qquad \text{pour } \theta'-\theta_0 > \tfrac{1}{2}\Delta\theta \\ &= I_{\theta_0}\left[\frac{\Delta\theta}{2(\theta'-\theta_0)-\left\{4(\theta'-\theta_0)^2-\overline{\Delta\theta}^2\right\}^{1/2}}\right]^2 \\ &\qquad \text{pour } \theta'-\theta_0 < \tfrac{1}{2}\Delta\theta \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

La largeur à demi-hauteur de la courbe définie par les équations précédentes se trouve être égale à 1,06 $\Delta\theta$. La figure 3, donne les courbes correspondant aux deux cas où le vecteur électrique est perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence. Or, le rayonnement fourni par le tube n'est pas polarisé comme résultant de la superposition de deux composantes dont les vecteurs électriques sont respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. L'intensité de chacune des composantes sera la moitié de l'intensité incidente totale. La courbe de réflexion de ce rayonnement incident non polarisé sera donc obtenue en sommant les deux courbes de la figure 3. C'est une telle courbe que donne la figure 4. La largeur à demi-hauteur de la courbe correspondant au rayonnement non polarisé se trouve être légèrement plus grande que 4δ cosec 2θ (ou plus exactement environ 1,06 fois plus grande) lorsque le complément de l'angle d'incidence est faible et sensiblement la même lorsque ce même angle est assez grand.

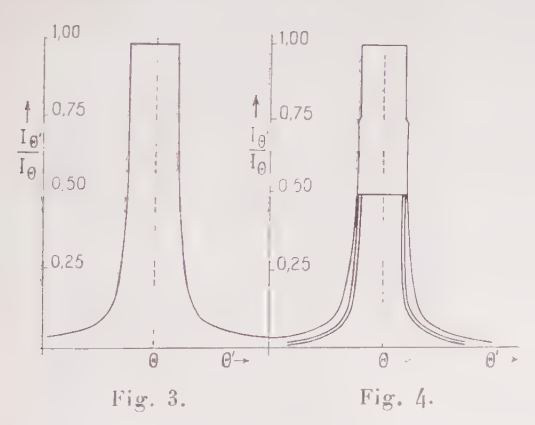


Fig. 3. Fig. 4.

Or dans un cristal réel les électrons ne sont pas disposés régulièrement sur des plans équidistants, mais disséminés dans toute la

masse. La formule qui donne la largeur à demi-hauteur devient alors :

$$\Delta\theta = 4F\delta \operatorname{cosec} 2\theta/2 \qquad (30)$$

où :

$$F = \sum_i F_i \exp\left[2\pi n\left(hx_i + ky^i + lz_i\right)\right]. \qquad (31)$$

Dans ces expressions, F est le facteur de structure ou le pouvoir réflecteur équivalent des Z électrons de la maille élémentaire du cristal. F_i est le facteur de structure ionique, n l'ordre de réflexion, h, k, l les indices de Miller du plan réflecteur $(x_i y_i z_i)$ les coordonnées de l'atome dans la maille élémentaire.

Nous verrons d'après l'équation (30) que l'élargissement dû à la réflexion cristalline décroît lorsque le complément de l'angle d'incidence augmente et qu'il est proportionnel au facteur de structure F des plans qui interviennent dans la réflexion. Nous devons donc choisir un système de plans tels que leur distance réticulaire aussi bien que le facteur de structure soient relativement faibles. Etant donné que le pouvoir de résolution que l'on peut finalement obtenir est déterminé pour une large part par l'élargissement dû à la réflexion cristalline, ce choix devient assez important.

Jackson et West (39) ont étudié très minutieusement la structure du mica muscovite et etabli que la maille élémentaire comprend 4 molécules de $KH_2AL_3(SiO_4)_3$. Pour une réflexion de premier ordre sur les plans $(33\bar{1})$ que nous avons utilisés dans ce travail, ces auteurs trouvent le facteur de structure F = 65 par molécule : de telle sorte que F/Z = 65/198. D'autre part, δ est donné par :

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \mu \qquad (32)$$

où e, λ, m et c ont la signification habituelle et n est le nombre d'électrons par centimètre cube de cristal. Comme le volume de la maille élémentaire du cristal de mica est 932×10^{-24} cm³, il vient :

$$n = (4 \times 198{,}932) \times 10^{24}.$$

En portant les valeurs de n, e, λ, m et c dans l'équation (32) on obtient pour $M_oK_{\alpha_1}$ (707.831 UX) :

$$\delta = 1{,}910 \times 10^{[illegible]}$$

et la largeur à demi-hauteur de la courbe de répartition d'intensité dans la raie $M_0K_{\alpha_1}$ obtenue par réflexion du premier ordre sur les plans $(33\bar{1})$ du mica se calcule au moyen de l'équation (30) :

$$\Delta\theta = 5.46 \times 10^{-6} \text{ radians}$$
$$= 1''127.$$

En substituant cette valeur de $\Delta\theta$ à $2w_c$ dans la formule, nous trouvons que le maximum du pouvoir de résolution théoriquement accessible avec notre spectrographe doit être environ 45 000. Un raisonnement analogue pour la réflexion de premier ordre sur les plans de clivage de la calcite donne $\Delta\theta = 3''0$, pour $M_0K_{\alpha_1}$; cette valeur de $\Delta\theta$ substituée à $2w_c$ dans la formule (23) donne 11 400 comme maximum du pouvoir de résolution que l'on peut obtenir avec un spectromètre à double cristal utilisé dans la position (1,1) pour obtention de $M_0K_{\alpha_1}$ par réflexion sur les plans de clivage de la calcite. Ces résultats révèlent, quant au pouvoir de résolution, la supériorité nette de notre appareil sur le spectromètre à double cristal utilisé par Allison dans la position (1,1).

2) *Elargissement dû à l'ouverture du cristal.* — En raison de l'ouverture du cristal la mise au point sur le cercle de focalisation n'est pas parfaite et cela donne lieu à un élargissement de la raie. L'étendue linéaire de cet élargissement de la raie, supposée monochromatique, est selon Mlle Cauchois :

$$\Delta L_1 = \frac{O^2}{8R} \operatorname{tg} \theta \tag{33}$$

où O est l'ouverture linéaire utile du cristal, θ l'angle de Bragg et R le rayon de courbure du cristal. Il est donc avantageux de travailler avec un cristal à grand rayon de courbure, ce que nous avons fait. Dans notre spectrographe, $R = 1\,000$ mm, $O \sim 10{,}5$ mm. et pour $M_0K_{\alpha_1}$, $\theta = 13°40'$. Avec ces valeurs, il vient :

$$\Delta L_1 \simeq 0{,}003 \text{ mm.}$$

ce qui est inférieur à l'élargissement dû à la réflexion cristalline de 0,005 mm. (correspondant à $\Delta\theta = 1''19$).

3) *Elargissement dû à la hauteur du cristal.* — Cet élargissement provient de ce qu'en chaque point du plan réflecteur du cristal, les rayons incidents et réfléchis sont des génératrices d'un cône dont l'axe est normal à ce point au plan réflecteur, et dont le demi-angle au sommet est $\pi/2 - \theta$. L'empiètement des différents cônes dont les sommets sont situés le long d'une génératrice du cylindre cristallin produit un élargissement de la raie dont l'étendue linéaire sur la plaque photographique est, d'après Mlle Cauchois :

$$\Delta L_2 = h^2 \operatorname{tg} \theta / 8.R \cos^2 \theta. \tag{34}$$

L'élargissement dû à la hauteur du cristal peut ainsi être réduit en augmentant son rayon de courbure et en diminuant sa hauteur.

Dans notre spectrographe, quoique l'ouverture du porte-cristal ait été de 20 mm. × 10 mm., nous avions toujours disposé derriere le

cristal un diaphragme de plomb de 20 mm. × 3 mm.; de sorte qu'avec $h = 3$ mm., nous avons d'après la formule ci-dessus :

$$\Delta L_2 \simeq 0{,}0003 \text{ mm.}$$

L'élargissement dû à la hauteur du cristal est ainsi négligeable devant l'élargissement dû aux deux causes considérées précédemment.

4) *Elargissement dû à un défaut de réglage ou à un défaut de construction du spectrographe.* — Dans son premier article sur le spectrographe à cristal courbe, Mlle Cauchois a donné les formules donnant l'élargissement d'une raie spectrale dû : 1° à un décentrage possible du cylindre de courbure par rapport au cylindre selon lequel est incurvé le film photographique, 2° à un défaut possible de construction du spectrographe qui ferait que $2r$, le diamètre du cercle de focalisation, ne serait pas exactement égal au rayon de courbure R du cristal. Nous remarquons cependant que notre méthode de mise au point par photographies successives et non pas par calcul permet d'éviter cet élargissement.

5) *Elargissement dû à un défaut de parallélisme entre les plans réflecteurs et les génératrices du cylindre de courbure.* — L'étendue linéaire de l'élargissement dû à cette cause est d'après Mlle Cauchois :

$$\Delta L_4 = \frac{h}{2} \cdot \frac{\delta}{\cos^2\theta} \tag{35}$$

où δ est l'angle des génératrices et plans réflecteurs, h la hauteur du cristal et θ l'angle de Bragg.

Certes, il n'est pas possible de mesurer δ avec précision. La finesse des raies obtenues est le seul critérium qui puisse nous permettre d'en décider. Nous croyons néanmoins que si dans notre spectrographe, δ n'était pas nul, il était au moins suffisamment petit pour que ΔL_4 puisse être négligé devant l'élargissement dû à la réflexion cristalline ou à l'ouverture du cristal.

Il faut remarquer maintenant que tout élargissement autre que celui dû à la réflexion cristalline est de nature purement géométrique, ce qui veut dire qu'il pourra être réduit autant que l'on veut en choisissant convenablement les dimensions du spectrographe. Toutefois la finesse des raies finalement obtenues dépend aussi de certaines causes d'élargissement de nature physique ; ainsi nous pouvons citer : 1) la qualité et la texture de la lame cristalline, 2) l'inaptitude de la lame cristalline à épouser exactement la forme du cylindre selon lequel elle est incurvée. En ce qui concerne la qualité et la texture de la lame, il s'agit évidemment d'en essayer plusieurs jusqu'à en trouver un spécimen satisfaisant. La possibilité d'une certaine inaptitude de la lame cristalline à épouser exactement la forme du cylindre de

courbure (possibilité qui n'est point spéciale aux cristaux épais) fait ressortir l'inutilité de discuter des élargissements tels que celui dû à un défaut possible de construction du spectrographe, et justifie une fois de plus l'emploi de notre méthode de mise au point par photographies successives plutôt que par calcul. Au cas où les cristaux sont épais, il y a lieu de considérer en plus le problème de réaliser une tension uniforme sur toute la surface ; rappelons qu'à cet effet nous avons utilisé des ressorts intermédiaires entre les vis et le porte-cristal.

Nous devons également signaler une autre cause d'élargissement

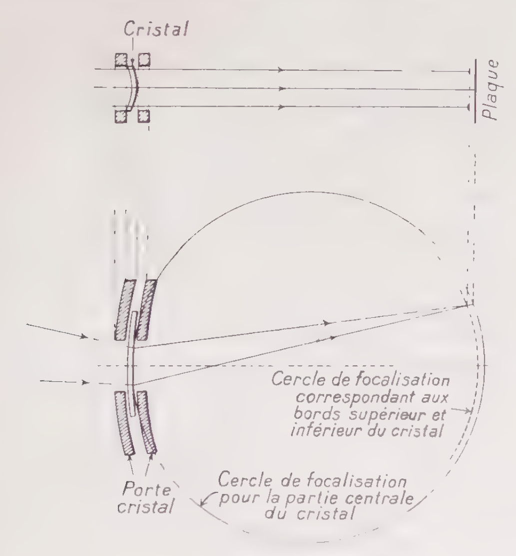


Fig. 5.

sur laquelle Hirsch et du Mond (40) ont, les premiers, attiré l'attention : lorsqu'on serre un cristal élastique entre deux surfaces cylindriques, le cristal ne prend pas une forme réellement cylindrique ; mais la courbure suivant la direction de l'axe vertical donnée par les surfaces cylindriques se double d'une courbure suivant un axe horizontal, ainsi que l'exige la théorie de l'élasticité. En d'autres termes, la surface cristalline devient anticlastique. Ces deux courbures sont indiquées par des sections verticale et horizontale sur la figure 5. Ainsi le cristal se détache du cylindre convexe en haut et en bas tandis qu'au centre il lui reste sensiblement tangent. Les cercles de focalisation qui correspondent aux bords supérieur et inférieur du cristal se trouvent ainsi déplacés par rapport au véritable cercle de

focalisation, ainsi que l'indique la figure 5. Ainsi, la plaque photographique n'est pas mise au point pour les rayons réfléchis par les bords horizontaux du cristal ; ces rayons convergent en effet avant d'atteindre la plaque et celle-ci reçoit un faisceau divergent. Les raies enregistrées sur la plaque doivent donc être plus larges en haut et en bas, ce qui est confirmé par l'expérience. Parfois les raies ne sont pas seulement élargies en haut et en bas, mais elles se dédoublent. Ceci s'explique par un accroissement du pouvoir réflecteur des surfaces cristallines dont la régularité a été troublée — phénomène qui se manifeste par le dédoublement des taches dans une photographie de Laue (41). Le serrage du cristal dans le support cylindrique doit être soigneusement réglé au moyen de vis agissant par l'intermédiaire de ressorts. Il est en outre très important d'éviter que les parties du cristal situées en haut et en bas ne participent à la formation de la raie. Nous avons trouvé que pour obtenir ce résultat, le meilleur moyen est d'utiliser une assez grande ouverture dans le porte-cristal (elle est de 1 cm. dans notre spectrographe) et de la diaphragmer par une fenêtre de plomb à laquelle nous avons donné 3 mm. de hauteur. De même lorsqu'on enregistre les microphotogrammes, on doit monter la plaque de façon que le spot explore autant que possible la partie centrale de la raie.

Nous nous sommes efforcés d'indiquer les différentes précautions que nous avons prises pour éviter autant que possible les causes d'élargissement. Il faut cependant souligner qu'en ce qui concerne l'importance de ces élargissements, les indications ci-dessus ne peuvent servir que de guide. Evidemment les largeurs telles que les donnent les microphotogrammes demeurent un critérium décisif.

Technique de l'enregistrement microphotométrique. — Le premier problème qui se présente à nous c'est le choix d'un microphotomètre convenable. Nous devons en effet reconnaître que la méthode photographique photométrique de la mesure des largeurs des raies est très exigeante quant à ce choix, et il faut dire qu'aucun des nombreux microphotomètres en usage ne saurait remplir les conditions idéales que pose le problème actuel. Pour n'en citer que quelques-unes, remarquons que : 1) le microphotomètre doit permettre, pour que nos mesures aient une certaine précision, des agrandissements de l'ordre de 50 au moins, les raies enregistrées sur la plaque ayant des largeurs inférieures à 0,1 mm. ; 2) il est nécessaire que le rapport d'agrandissement soit rigoureusement constant sur tout le parcours de l'enregistrement puisque dans la méthode utilisée la mesure des largeurs dépend de la distance des raies K_{α_1} et K_{α_2} ; 3) il est bon, puisque sur la plaque la hauteur utile des raies est de 3 à 4 mm., d'avoir un spot de cette hauteur; 4) le microphotomètre doit être, en raison de la

finesse des raies à étudier, suffisamment sensible même quand on se sert de fentes très fines.

Le microphotomètre que nous avons utilisé au cours de ce travail est le microphotomètre Moll de Kipp et Zonen. Cet appareil nous a donné des résultats assez satisfaisants, après que nous lui ayons fait subir quelques modifications que nous indiquerons plus loin.

Influence de la largeur de fente du microphotomètre sur la largeur enregistrée de la raie. — Pour calculer l'élargissement de la raie enregistrée dû à la largeur de fente du microphotomètre, nous adoptons une méthode analogue à celle proposée par Ramachandran (22) pour calculer l'élargissement de la raie dû à la largeur de la fente d'un spectrographe à cristal fixe.

On suppose, pour commencer, que la distribution d'intensité dans une raie, telle qu'elle est émise par le tube à rayons X est donnée par :

$$I_\lambda = I_{\lambda_0} \exp\left[-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2 \log 2}{\omega_0^2}\right] \qquad (36)$$

où I_{λ_0} représente l'intensité maximum correspondant à la longueur d'onde λ_0 et w_0 la demi-largeur de la raie a mi-hauteur.

Allison (21) a montré que quand la raie est enregistrée par un spectrographe pour lequel l'élargissement dû aux diverses causes précitées devient faible par rapport à la demi-largeur vraie w_0, la distribution d'intensité dans la raie telle qu'elle est enregistrée par le spectrographe garde, avec une bonne approximation, une forme gaussienne, avec cette seule différence que w_0 est remplacée ici par w, w désignant la valeur de w_0 modifiée par l'élargissement dû au spectrographe. Si $D(\equiv dx/d\lambda)$ est la dispersion du spectrographe, et si l'on prend pour origine des abscisses le point correspondant au maximum I_0 de l'intensité [de telle sorte que $(\lambda-\lambda_0)D = x$ et $wD = l_0$] la raie diffractée sera caractérisée par une distribution d'intensité donnée par :

$$I_x = I_0 \exp\left(-\frac{x^2 \log 2}{l_0^2}\right). \qquad (37)$$

Dans le cas des rayons X, si la raie est modérément exposée, l'équation ci-dessus représentera également la densité de noircissement sur la plaque photographique. Ici l_0 désigne la demi-largeur vraie de la raie telle qu'elle est enregistrée par le spectrographe sur la plaque photographique ; et elle est différente de la demi-largeur de la raie telle qu'elle est émise par le tube à rayons X. Dans ce qui suit, l'expression « largeur vraie » désignera toujours la largeur de la raie sur la plaque.

Si ensuite on analyse la plaque au microphotomètre, on aura une demi-largeur qui ne serait égale à l_0 que dans le cas idéal où la fente

exploratrice serait infiniment étroite. Au cas où la fente aurait une largeur $2s$, l'enregistrement microphotométrique sera donné par :

$$I_x = \int_{x-s}^{x+s} I_0 \exp\left(-\frac{x^2 \log 2}{l_0^2}\right) dx. \tag{38}$$

La demi-largeur l de cette courbe à mi-hauteur sera plus grande que l_0 ; et le rapport l/l_0 sera une fonction du rapport s/l_0.

En posant $x\sqrt{\log 2}/l_0 = X$ et $s\sqrt{\log 2}/l_0 = S$ la courbe photométrique (38) devient :

$$I_x = \frac{l_0}{\sqrt{\log 2}} . I_0 \int_{X-S}^{X+S} e^{-X^2} dX. \tag{39}$$

L'ordonnée maxima de (39) est :

$$I_{max} = \frac{l_0}{\sqrt{\log 2}} . I_0 . 2E(S) \tag{40}$$

où :

$$E(S) = \int_0^S e^{-x^2} dx. \tag{41}$$

Pour obtenir la demi-largeur l de la courbe enregistrée avec une certaine valeur de S (ou du rapport s/l_0) il faut trouver la valeur de X_1 de X pour laquelle l'équation suivante se trouve être vérifiée :

$$\frac{l_0}{\sqrt{\log 2}} I_0 \int_{X_1-S}^{X_1+S} e^{-x^2} dX = \frac{1}{2} . I_{max}$$

ou :

$$E(X_1 + S) - E(X_1 - S) = E(S) \tag{42}$$

ce qui se fait facilement en se servant des tables donnant les valeurs de l'intégrale d'erreur :

$$E(x) = \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

Dès lors la demi-largeur l est donnée par :

$$\frac{l}{l_0} = \frac{X_1}{\sqrt{\log 2}}. \tag{43}$$

Nous pouvons ainsi calculer le rapport l/l_0 de la demi-largeur enregistrée à la demi-largeur vraie pour les différentes valeurs du

rapport s/l_0 de la demi-largeur de la fente à la demi-largeur vraie de la raie.

Nous avons vérifié, au cours d'un travail antérieur (42), que ces calculs théoriques concordent assez bien avec l'expérience. Nous nous limiterons donc ici à donner les valeurs de l/l_0 correspondant aux différentes valeurs de s/l_0, calculées par la méthode indiquée ci-dessus (fig. 6 et 7).

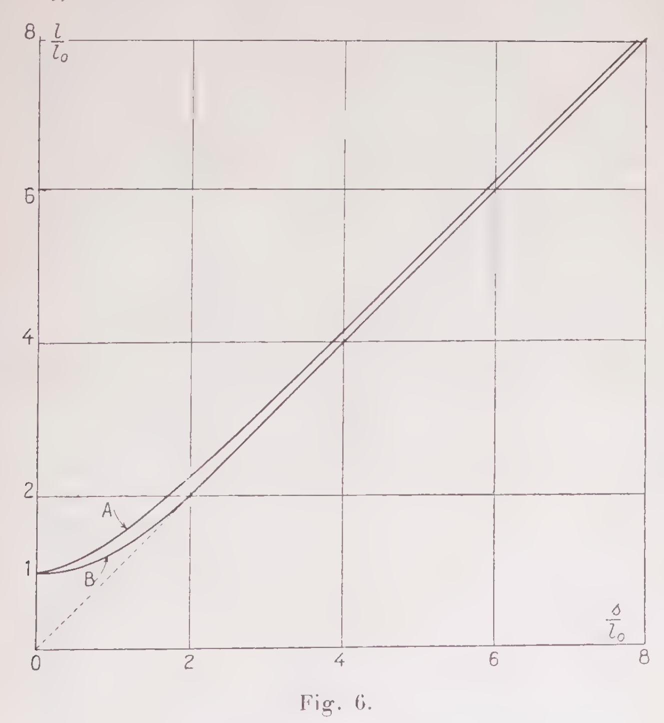


Fig. 6.

On remarque que pour $s/l_0 < 0{,}15$, l'élargissement dû à la largeur de fente du microphotomètre est presque négligeable, et qu'il n'y a donc aucun intérêt à réduire plus la largeur de la fente. Dans tous nos enregistrements microphotométriques, nous avons utilisé des largeurs de fente telles que s/l_0 soit de l'ordre de 0,15.

Des calculs analogues peuvent être faits en utilisant la formule classique de Hoyt pour la forme de la raie, formule qui selon certains auteurs (38) représente la raie avec une approximation plus grande que l'expression de Gauss utilisée ci-dessus. La formule de Hoyt est :

$$I_\lambda = I_{\lambda_0} \Big/ \left[1 + \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{w^2} \right] \qquad (44)$$

ce qui, avec une dispersion $D(dx/d\lambda)$, donne pour la distribution de la densité de noircissement sur la plaque photographique :

$$I_x = \frac{I_0}{1 + \frac{x^2}{l_0^2}} \tag{45}$$

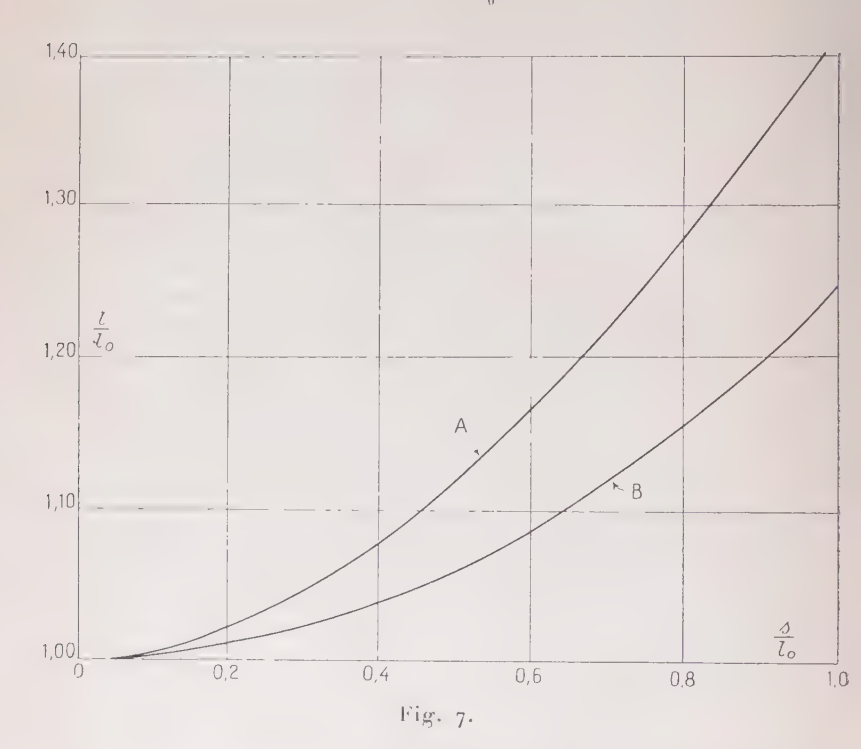


Fig. 7.

l'équation correspondante pour la courbe microphotométrique est :

$$I_x = \int_{x-s}^{x+s} I_0 \frac{dx}{1 + \frac{x^2}{l_0^2}}$$

ou :

$$I_x = I_0 l_0 \text{ arc tg} \left[\frac{2s/l_0}{1 + \frac{x^2 - s^2}{l_0^2}} \right] \tag{46}$$

et on obtient pour l'ordonnée maxima :

$$I_{max} = 2I_0 \int_0^s \frac{dx}{1 + (x/l_0)^2} = 2 l_0 I_0 \text{ arc tg } (s/l_0). \tag{47}$$

La demi-largeur de la courbe enregistrée doit satisfaire l'équation :

$$I_{x=l} = \frac{1}{2} I_{max}$$

ou :

$$\frac{2s/l_0}{1 + \frac{l^2 - s^2}{l_0^2}} = \frac{s}{l_0}$$

ce qui donne :

$$\frac{l}{l_0} = \sqrt{1 + \left(\frac{s}{l_0}\right)^2}. \qquad (48$$

Le calcul de la demi-largeur enregistrée devient ainsi beaucoup plus simple dans ce cas que dans celui où la forme de la raie serait du type gaussien.

Il est intéressant de pouvoir comparer les résultats de ces deux calculs. Les graphiques de la figure 14 ont été faits en portant les valeurs de l/l_0 correspondant aux différentes valeurs de s/l_0, les calculs ayant été effectués à partir de l'expression de Gauss et de celle de Hoyt pour la forme de la raie. La figure 7 nous donne un agrandissement de ces deux graphiques dans l'intervalle $0 \leqslant s/l_0 \leqslant 1,0$. Il est évident que les deux graphiques doivent donner des valeurs de l/l_0 tendant asymptotiquement vers celles de s/l_0 pour les valeurs élevées de ce dernier rapport. Nous voyons cependant que la courbe se rapproche de l'asymptote plus vite dans le cas de la formule de Gauss que dans celui de la formule de Hoyt. Le désaccord entre les calculs effectués à partir de ces deux formules est le plus grand pour $s/l_0 \sim 1,5$; en effet, on a alors un élargissement de 80,3 o/o avec la formule de Hoyt et seulement de 58,1 o/o avec la formule de Gauss. Mais pour $s/l_0 \sim 0,15$, ce qui était le cas dans tous nos enregistrements, l'élargissement calculé est seulement de 0,5 o/o avec la formule de Gauss et de 1,0 o/o avec la formule de Hoyt. Le désaccord dû à la formule utilisée n'intervient donc pas dans la mesure de la largeur de la raie puisque les corrections restent négligeables devant les erreurs expérimentales.

Le choix de la formule qui devra être adoptée pour la forme de la raie X a été très controversé, et des expériences postérieures devront en décider. Quoique dans notre publication précitée les résultats expérimentaux semblent s'accorder assez bien avec les calculs effectués à partir de la formule de Gauss, il faut remarquer que, quant à l'élargissement calculé, les différences sont, dans l'intervalle des largeurs de fente utilisées, trop petites pour permettre de décider de l'exactitude de l'une ou l'autre de ces formules. Il serait intéressant de poursuivre des recherches avec des largeurs de fente telles que $s/l_0 \geqslant 1,0$ et de voir à laquelle de ces deux formules l'expérience donne raison. Nous n'avons pu le faire, parce qu'avec le microphotomètre Moll, le faisceau

lumineux devient trop large pour être complètement utilisé par le thermocouple pour les valeurs de $sl/_0 \geqslant 0{,}72$.

Nous pouvons donc conclure que les largeurs de fente que nous avons utilisées ne donnent lieu à aucun élargissement appréciable des raies.

Influence de la vitesse d'exploration du microphotomètre. — L'ensemble du système enregistreur du microphotomètre comprenant le thermocouple et le galvanomètre possède une certaine inertie; aussi ne pouvons-nous pas saisir tous les détails de la distribution d'intensité dans la raie dès que la vitesse d'exploration dépasse une certaine limite déterminée par l'inertie du système. Cette incapacité de reproduire fidèlement tous les détails n'a pas tellement d'importance tant que nous restons dans la partie presque linéaire du profil enregistré où la densité de noircissement croît ou décroît régulièrement, mais elle devient nuisible près du sommet où la variation de la densité de noircissement change de sens. Deux facteurs entrent ici en jeu : 1° le temps de réponse de l'ensemble thermocouple et galvanomètre; 2° le temps que prend le galvanomètre pour passer d'une position à une autre après réception d'un signal. L'expérience montre que la courbe donnant l'élongation du spot de galvanomètre en fonction du temps est d'allure exponentielle, le spot mettant environ 0,15 seconde pour couvrir la moitié de l'élongation totale qu'il atteindra à l'équilibre. Ainsi que l'ont montré nos enregistrements, le spot part rapidement vers la position finale, mais ne l'atteint que graduellement. Ceci a pour effet d'arrondir le sommet du profil photométrique et de réduire la hauteur totale de la raie. Même en diminuant la vitesse d'exploration au minimum possible avec le microphotomètre Moll que nous avons utilisé (ce minimum correspondant à un déplacement de la plaque de 0,04 mm. par seconde) nous avons trouvé qu'au cas où le sommet était suffisamment aigu, cet effet contribuait à réduire la hauteur de la raie de 3 mm. par rapport à la « hauteur statique » enregistrée avec la plaque immobile. Mais comme la hauteur de la raie la plus intense du spectre s'élevait à environ 7 cm. et que la largeur de la raie K_{α_1} a été mesurée au sommet de la raie K_{α_2}, l'on voit que l'effet indiqué ci-dessus introduit un élargissement sérieux pouvant s'élever parfois à 10 o/o. Nous avons ainsi été amenés à modifier le dispositif d'entraînement de l'appareil pour réduire dans le rapport 1/5 la vitesse minimum. Nous avons pu vérifier que les hauteurs de sommets enregistrées avec cette vitesse réduite correspondent sensiblement aux hauteurs statiques, et tous les enregistrements sur lesquels nos mesures ont été faites ont été obtenus dans ces conditions.

Méthode de lecture des microphotogrammes. — La mesure des largeurs des profils microphotométriques des raies a été faite à l'aide

d'un micromètre objectif divisé en 1/10 mm. La distance entre les raies K_{α_1} et K_{α_2} sur les microphotogrammes a été mesurée avec une échelle de verre divisée en 1/4 de millimètre. La mesure de la largeur du profil d'une raie à la hauteur appropriée est beaucoup facilitée par des lignes horizontales distantes de 1 mm. qui s'impriment automatiquement sur les microphotogrammes.

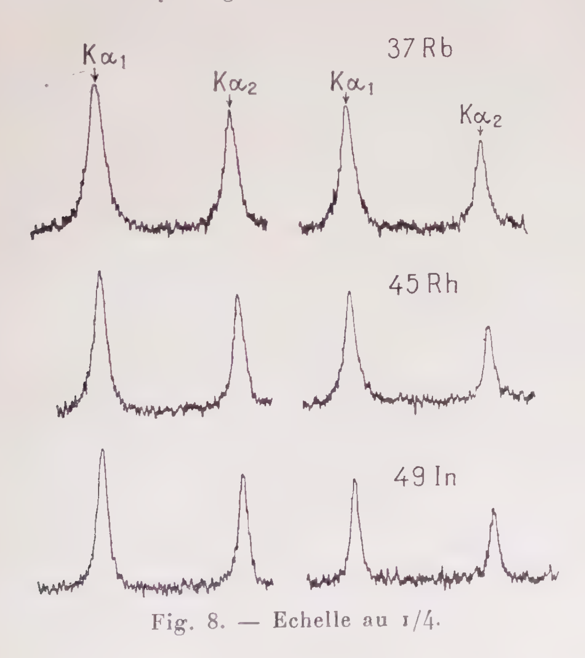


Fig. 8. — Echelle au 1/4.

Pour convertir la largeur mesurée sur le microphotogramme en UX, nous avons d'abord calculé la dispersion sur le microphotogramme à partir de la distance linéaire entre les raies K_{α_1} et K_{α_2} et de leur intervalle en UX donné par Siegbahn.

CHAPITRE IV

Nous allons maintenant donner les résultats de nos mesures des largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} pour les discuter ensuite et les comparer aux résultats obtenus antérieurement par les autres auteurs.

Résultats concernant la largeur de la raie K_{α_1}. — Le tableau III et la figure 9 donnent les résultats de nos mesures de la largeur de la

raie K_{α_1} des différents éléments ainsi que ceux obtenus par Allison avec un spectromètre à double cristal.

Pour chacun des éléments, 6 à 8 spectres furent enregistrés, et chacun de ces clichés fut passé au microphotomètre à deux reprises

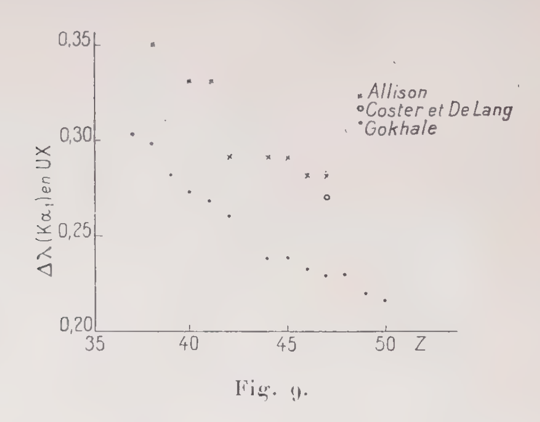


Fig. 9.

et à des hauteurs différentes tout en demeurant au voisinage du centre des raies. Chacune des valeurs portées au tableau représente ainsi la moyenne des mesures faites sur 12 à 16 microphotogrammes et par suite sur 24 à 32 spectres. Le calcul de l'erreur probable sur ces valeurs déterminé à partir des écarts de chacune des mesures

Tableau III

Raie	Longueur d'onde UX	UX		V volts	
		Gokhale	Allison	Gokhale	Allison
37 Rb $K\alpha_1$	923,64	0,303	—	4,39	—
38 Sr $K\alpha_1$	873,45	0,298	0,35	4,83	5,7
39 Y $K\alpha_1$	827,12	0,282	—	5,10	—
40 Zr $K\alpha_1$	784,30	0,273	0,33	5,49	6,6
41 Nb $K\alpha_1$	744,65	0,268	0,33	5,97	7,4
42 Mo $K\alpha_1$	707,831	0,260	0,29	6,42	7,2
44 Ru $K\alpha_1$	641,74	0,238	0,29	7,15	8,7
45 Rh $K\alpha_1$	612,02	0,238	0,29	7,86	9,5
46 Pd $K\alpha_1$	584,27	0,233	0,28	8,44	10,1
47 Ag $K\alpha_1$	558,28	0,229	0,28	9,09	11,1
48 Cd $K\alpha_1$	533,90	0,230	—	9,98	—
49 In $K\alpha_1$	511,06	0,220	—	10,42	—
50 Sn $K\alpha_1$	[illegible]	0,216	—	11,15	—

individuelles permet de l'estimer à 0,005 UX. Ces écarts (qui rarement ont atteint la valeur 0,015 UX) peuvent en général être considérés comme dus aux grains de la plaque photographique, quoiqu'une très petite partie de ces différences puisse provenir d'un rétrécissement non uniforme du papier sensible sur lequel l'enregistrement microphotométrique a été fait.

Les valeurs données dans le tableau III *n'ont subi aucune correction.*

Résultats concernant la raie K_{α_2}. — Le tableau IV et la figure 10 donnent les résultats de nos mesures sur la largeur de la raie K_{α_2}.

Tableau IV

Raie	Longueur d'onde UX	UX		V volts	
		Gokhale	Allison	Gokhale	Allison
37 Rb $K\alpha_2$	927,76	0,333	—	4,79	—
38 Sr $K\alpha_2$	877,61	0,298	0,36	4,79	5,8
39 Y $K\alpha_2$	831,32	0,288	—	5,16	—
40 Zr $K\alpha_2$	788,51	0,298	0,35	5,93	6,9
41 Nb $K\alpha_2$	748,89	0,273	0,31	6,02	6,9
42 Mo $K\alpha_2$	712,105	0,273	0,32	6,66	7,7
44 Ru $K\alpha_2$	646,06	0,247	0,29	7,32	8,6
45 Rh $K\alpha_2$	616,37	0,243	0,29	7,91	9,4
46 Pd $K\alpha_2$	588,63	0,235	0,29	8,39	10,3
47 Ag $K\alpha_2$	662,67	0,240	0,29	9,38	11,3
48 Cd $K\alpha_2$	538,32	0,235	—	10,03	—
49 In $K\alpha_2$	515,48	0,231	—	10,75	—
50 Sn $K\alpha_2$	494,02	0,242	—	12,27	—

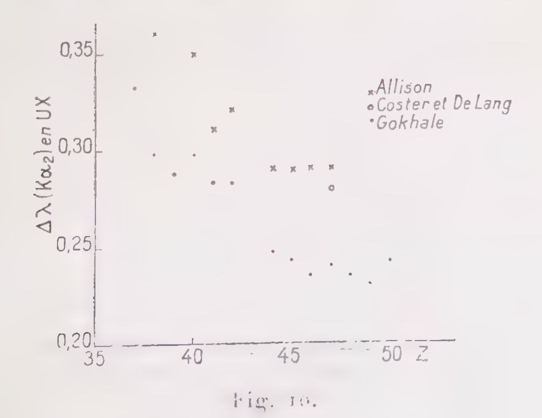


Fig. 10.

Ainsi que nous l'avons expliqué au chapitre précédent, la largeur de la raie K_{α_2} a été déduite de celle de la raie K_{α_1} et du rapport de la largeur de K_{α_1} à celle de K_{α_2}, ce rapport étant déterminé par des mesures faites sur des spectres enregistrés côte à côte sur une même plaque. Les valeurs ci-dessus sont donc des moyennes de 12 à 16 mesures. L'erreur probable sur ces valeurs est estimée à 0,010 UX, et elle est évidemment plus grande que dans le cas de la raie K_{α_1} puisque, étant donné la méthode employée, l'erreur sur la largeur de K_{α_2} fait intervenir celle sur la largeur de K_{α_1}.

Tableau V

Mesures diverses de largeur de la raie $MoK\alpha_1$.

Auteur	Méthode	Cristal	$\frac{\Delta\lambda}{UX}$	Remarques
Ehrenberg et Mark (1927)	Double cristal	Diamant (111)	0,41	Corrigé pour réflexion cristalline
Ehrenberg et Von Susich (1927) . .	»	Calcite (100)	0,38	»
Mark et Von Susich (1930)	»	»	0,326	»
Mark et Von Susich (1930).	»	Topaze (001)	0,288	»
Allison et Williams (1930)	»	Calcite (100)	0,294	»
Valasek (1930) . .	Cristal unique fixe.	»	0,38	»
Spencer (1931) . .	Double cristal	»	0,281	Non corrigé
Allison (1933) . .	»	»	0,29	»
Carlsson-Ingelstam (1933)	Cristal courbe	Gypse	0,278	»
Parrat (1934). . .	Double cristal	Quartz (110) traité.	0,265	»
Gokhale [1] (1949) .	Cristal courbe	Mica ($33\bar{1}$)	0,27 ± 0,01	»
Gokhale (1950) . .	Cristal courbe	»	0,260 ± 0,005	»

[1] *Comptes rendus*, 1949, 228, 169.

Comparaison des résultats avec ceux des travaux antérieurs. — Nous relevons deux faits saillants sur les tableaux III et IV, ainsi que sur le tableau V qui donne les mesures de largeur de MoK_{α_1} faites par divers auteurs :

1° Nos valeurs (qui n'ont été corrigées en aucune manière) sont systématiquement inférieures à toutes les mesures faites antérieure-

ment, en particulier à celles d'Allison qui a utilisé un spectromètre à double cristal.

2° Les tableaux mettent en évidence que nos valeurs décroissent régulièrement lorsque croît le nombre atomique, tandis que celles de Allison paraissent tendre à devenir constantes pour les nombres atomiques élevés.

3° Allison a trouvé que dans le cas de 41 Nb, la largeur de K_{α_1} est supérieure à celle de K_{α_2} tandis que pour les autres éléments, c'est l'inverse qui se produit. Nous avons pu vérifier cette dernière proposition; mais nous n'avons pu confirmer l'inversion trouvée par Allison pour 41 Nb.

La première de ces remarques montre que nous sommes en état d'affirmer, malgré la supériorité théorique du spectromètre à double cristal, qu'en pratique le spectrographe à cristal courbe donne de meilleurs résultats. Cela donne du poids à l'argumentation de Coster qui pense qu'il devait être difficile de réaliser tous à la fois les nombreux réglages que nécessite un spectromètre à double cristal et que par suite le pouvoir de résolution obtenu en pratique devait être bien inférieur à celui prévu théoriquement. La deuxième de nos remarques révèle l'existence, insoupçonnée des théoriciens — malgré l'attitude sceptique de Coster — de certaines causes d'élargissement inhérentes au spectromètre à double cristal et dont l'effet devient important lorsque la largeur à mesurer est faible.

Le progrès que comportent nos résultats doit être attribué aux trois facteurs suivants :

1° la facilité de réglage du spectrographe à cristal courbe assure qu'aucun élargissement imprévisible ne peut intervenir;

2° tous les élargissements possibles ont été, ainsi que le montre la discussion au chapitre précédent, réduits à des proportions négligeables devant l'élargissement dû à la réflexion cristalline;

3° nous avons choisi un système de plans réticulaires du cristal de mica pour lequel la largeur de la courbe de répartition d'intensité dans la réflexion cristalline est très inférieure à celle correspondant aux plans de clivage de la calcite qu'Allison avait utilisés. Dans ces conditions, ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent, le pouvoir de résolution de notre spectrographe est en fait beaucoup plus grand que celui du spectromètre à double cristal d'Allison.

Calcul de l'élargissement total des raies. — Il s'agit maintenant de savoir si nos valeurs représentent les vraies largeurs ou si elles n'en donnent qu'une limite supérieure. Pour essayer de répondre à cette question, il faut faire deux hypothèses :

1° que le cristal utilisé est presque parfait, de telle sorte qu'il n'y a pas lieu de considérer l'élargissement dû à la structure mosaïque;

2° que la courbure du cristal était exactement cylindrique.

La première de ces hypothèses peut être admise puisque les cristallographes ont observé que le mica, aussi bien que la calcite et le quartz sont susceptibles de fournir des échantillons presque parfaits. D'autre part, la paire de cristaux de calcite dont s'est servi Allison pour mesurer les largeurs des raies a donné des courbes de balayage en position parallèle dont la largeur approchait celle prévue par la théorie dans le cas des cristaux parfaits. Le fait que nos valeurs des largeurs de raies, valeurs non corrigées, sont nettement inférieures aux résultats d'Allison, qui ont subi les corrections de réflexion cristalline, renforce notre hypothèse suivant laquelle le cristal de mica que nous avons utilisé ne donnerait lieu à aucun élargissement dû à la structure mosaïque.

Notre deuxième supposition reçoit une confirmation du fait que l'étalement des raies spectrales est très uniforme sur toute leur hauteur.

Ces points étant acquis, nous allons essayer de voir comment les diverses causes d'élargissement agisssent sur la largeur de la raie telle qu'elle est enregistrée sur la plaque photographique.

Si l'allure véritable de la raie correspond à une fonction $f(x)$ (x étant par exemple la distance mesurée sur la plaque photographique) et si le spectrographe, en raison des diverses causes d'élargissement qui lui sont propres, enregistre une raie strictement monochromatique sous une forme $g(x)$, on aura pour fonction représentative de la raie telle qu'elle est enregistrée sur la plaque photographique l'expression :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) g(x - \xi) d\xi. \tag{49}$$

Donc pour pouvoir déterminer dans quelle mesure la courbe enregistrée $F(x)$ donne la vraie largeur, c'est-à-dire la largeur de $f(x)$, nous devons connaître à la fois la forme de la fonction $f(x)$ et celle de la fonction $g(x)$ correspondant au spectrographe utilisé.

Or, chacune des causes d'élargissement est caractérisée par une fonction $g_i(x)$; et $g(x)$ n'est pas simplement leur somme arithmétique, mais doit être déterminée en tenant compte de la façon dont chacune des $g_i(x)$ contribue à la fonction résultante.

Nous avons vu au chapitre précédent que les seules causes d'élargissement qui méritent d'être considérées sont : 1° la réflexion cristalline, 2° la hauteur du cristal, 3° l'ouverture du cristal. Soient $g_1(x)$, $g_2(x)$, $g_3(x)$ les fonctions correspondant à chacun de ces effets; nous envisagerons ensuite l'influence de la granulation de la plaque sur ces résultats.

La forme théorique de la courbe de répartition d'intensité dans la diffraction monocristalline des rayons X monochromatiques est don-

née par les équations (29). Mais ces équations ne se prêtent pas aisément aux calculs. Aussi a-t-on été amené à représenter ces courbes par des courbes de Gauss. Nous écrivons donc :

$$g_1(x) = e^{-x^2 \log 2/l_1^2} \tag{50}$$

où $2l_1$ est la largeur à demi-hauteur donnée par la formule (30).

Quant à déterminer la forme de la fonction $g_2(x)$ correspondant à l'élargissement dû à la hauteur du cristal, nous remarquons que cet élargissement provient de l'empiétement des faisceaux coniques réfléchis issus des divers points d'une même génératrice du cylindre de cristal, chacun de ces cônes ayant son axe normal au plan réflecteur et un demi-angle au sommet égal à l'angle de réflexion. Par suite nous pouvons pour de faibles hauteurs du cristal considérer la fonction $g_2(x)$ comme représentée par un rectangle :

$$g_2(x) = \text{const.} \qquad \text{pour} -l_2 \leqslant x \leqslant +l_2$$

et comme nulle en dehors de cet intervalle. $2l_2$ représente l'intervalle de noircissement donné par la formule (34).

En nous reportant à la figure 11, nous remarquons que chacun des rayons A, B, C, issus respectivement du centre et des extrémités de la partie utile du cristal, sera légèrement étalé du côté des courtes λ.

Pour déterminer la forme de $g_3(x)$, c'est-à-dire la fonction représentative de l'élargissement dû à l'ouverture du cristal, nous nous reporterons à la figure 11. Les rayons A, B, C sont tangents au cercle caustique de centre O et de rayon R sin θ. Le noircissement est limité aux points P et Q et l'intervalle PQ se calcule à partir de la formule de Mlle Cauchois.

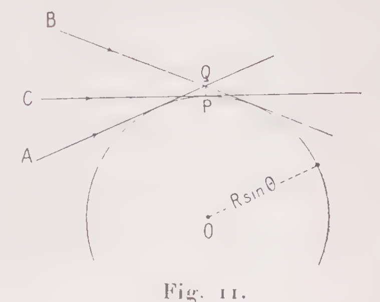


Fig. 11.

Nous avons vu au chapitre III que pour MoK_{α_1} : $PQ = 3\ \mu$ et dans cet intervalle la densité d'énergie décroît de P à Q. Ceci rend *a priori* impossible le choix d'une fonction $g_3(x)$ se prêtant au calcul. Mais on peut remarquer, d'une part que l'intervalle PQ est de l'ordre de grandeur de la granulation de la plaque et que nos courbes microphotométriques ne présentent pas d'asymétrie appréciable ; d'autre part que la forme des fonctions g a peu d'influence tant que les effets d'élargissement sont petits. On peut donc supposer, en prenant $l_3 = \frac{PQ}{2}$ que $g_3(x)$ est constante dans l'intervalle $-l_3 \leqslant x \leqslant +l_3$, et nulle en dehors de cet intervalle.

Or, nous avons vu au chapitre III que l'élargissement dû à la hau-

teur du cristal est de l'ordre de 1/10 de celui dû à l'ouverture du cristal. Par suite, le premier sera complètement couvert par le deuxième en Q et non en P ; puisque $g_2(x)$ aussi bien que $g_3(x)$ sont représentées par des rectangles, leur combinaison sera une fonction $g_4(x)$ définie par :

$$g_4(x) = \text{const.} \qquad \text{pour} - l_4 \leqslant x \leqslant + l_4$$

et nulle en dehors de cet intervalle, avec :

$$l_4 = l_2 + l_3.$$

Essayons maintenant de voir comment $g_4(x)$ se combine à la fonction $g_1(x)$ correspondant à la réflexion cristalline pour donner finalement la fonction $g(x)$. La figure 12 schématise une raie monochromatique n'ayant subi que l'élargissement dû à la réflexion cristalline : O étant le centre de la raie, l'intensité sera exp $(-\xi^2 \log 2/l_1^2)$, au point P, tel que $OP = \xi$. Mais en raison des autres causes d'élargissement que définit la fonction $g_4(x)$, en cet endroit le noircissement sera étalé uniformément sur une largeur $2l_4$. En définitive, au point Q, tel que $OQ = x$, l'intensité qui résulte de la combinaison des fonctions $g_1(x)$ et $g_4(x)$ sera donc donnée par :

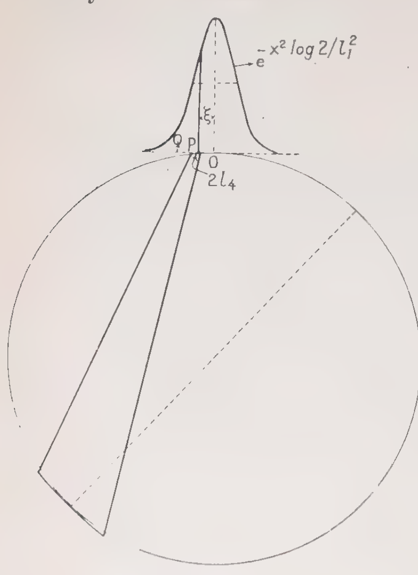


Fig. 12.

$$g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(\xi) g_4(x - \xi) d\xi = \int_{-l_4}^{+l_4} \exp\left[-\xi^2 \log 2/l_1^2\right] . k d\xi. \quad (51)$$

où k est une constante. Or, c'est une intégrale de cette forme que l'on obtient lorsqu'on discute de l'élargissement dû à la largeur de la fente du microphotomètre. La demi-largeur l à demi-hauteur de la courbe $g(x)$ pourra donc être déterminée en unités l_1 pour n'importe quelle valeur du rapport l_4/l_1, grâce à la courbe de la figure 7. D'autre part, Allison a montré par une méthode graphique que pour les valeurs de $l_4/l_1 < 1$, la forme de $g(x)$ reste du type gaussien. Nous pouvons donc écrire :

$$g(x) = e^{-x^2 \log 2/l^2}. \quad (52)$$

Une fois connue la courbe $g(x)$ suivant laquelle une raie *strictement monochromatique* serait enregistrée par un spectrographe en raison de diverses causes de l'élargissement qui lui sont propres, il est facile de déterminer la courbe $F(x)$ suivant laquelle la raie X réelle (définie elle-même par la fonction $f(x)$) sera finalement enregistrée sur la plaque. On a :

$$\left.\begin{aligned} F(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)g(x-\xi)d\xi \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\xi^2 \log 2}{l_0^2}\right]. \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2 \log 2}{l^2}\right] d\xi \\ &= \text{const.} \exp\left[-\frac{x^2 \log 2}{(l_0^2 + l^2)}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (53)$$

La demi-largeur à demi-hauteur de la courbe suivant laquelle la raie est finalement enregistrée est ainsi donnée par :

$$L = (l_0^2 + l^2)^{1/2} \quad (54)$$

et la correction à apporter à la largeur totale observée afin d'obtenir la largeur vraie est :

$$-\Delta(2L) = 2L - 2(L^2 - l^2)^{1/2}. \quad (55)$$

Pour illustrer cette méthode de correction nous choisirons comme exemple la raie MoK_{α_1}. La largeur totale observée à demi-hauteur est de 0,260 UX et la dispersion du spectrographe dans le domaine de la raie MoK_{α_1} est de 2,902 UX/mm., donc $2L = 0{,}0896$ mm. $2l_1$, $2l_3$, $2l_2$ étant respectivement égaux à 0,005463 mm., 0,003351 mm. et 0,000290 mm. on trouve que $2l_4 = 0{,}003641$ et $l_4/l_1 = 0{,}667$.

Pour cette valeur de l_4/l_1, le graphique (fig. 7) nous donne $l/l_1 = 1{,}106$, d'où :

$$2l = 0{,}00604 \text{ mm.}$$

Par suite la correction à apporter à la largeur observée est :

$$\begin{aligned} -\Delta(2L) &= 0{,}0896 - \sqrt{(0{,}0896)^2 - (0{,}00604)^2} \\ &= 0{,}0002 \text{ mm.} \end{aligned}$$

ce qui correspond en unités de longueur d'onde à 0,0006 UX, quantité nettement inférieure à notre erreur expérimentale de 0,005 UX due essentiellement à la granulation de la plaque.

Dans les calculs ci-dessus nous avons utilisé une expression du type gaussien pour représenter aussi bien la raie spectrale que la courbe de répartition d'intensité dans la réflexion monocristalline des rayons X monochromatiques.

Certains auteurs ont cependant soutenu que l'expression de Hoyt donne des deux courbes une meilleure représentation. Nous pouvons

également dans ce cas calculer par la même méthode les corrections à apporter aux largeurs observées. Ainsi que nous l'avons montré lors de la discussion de l'élargissement dû à la largeur de la fente du microphotomètre, les quantités l_1, l_4 et l sont alors reliées par la relation simple :

$$l = (l_1^2 + l_4^2)^{1/2}. \tag{56}$$

D'autre part nous avons :

$$f(x) = \frac{1}{1 + \frac{x^2}{l_0^2}} \tag{57}$$

et :

$$g(x) = \frac{1}{1 + \frac{x^2}{l^2}}. \tag{58}$$

La courbe définitive suivant laquelle la raie X est enregistrée sur la plaque est donc donnée par :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + \frac{\xi^2}{l_0^2}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(x-\xi)^2}{l^2}} d\xi = \text{const.} \cdot \frac{1}{1 + \frac{x^2}{(l_0 + l)^2}} \tag{59}$$

et par suite la demi-largeur observée sera reliée à la demi-largeur vraie par la relation :

$$L = l_0 + l. \tag{60}$$

La correction à apporter à la largeur observée afin d'obtenir la largeur vraie est alors :

$$-\Delta(2L) = 2l. \tag{61}$$

Si nous calculons suivant la méthode indiquée ci-dessus la correction à apporter dans le cas de MoK_{α_1}, nous trouvons la quantité 0,019 UX qui est nettement supérieure à ce que nous avons obtenu en adoptant l'expression gaussienne, soit 0,0006 UX.

Nous avons réuni dans le tableau VI les valeurs de l_1, l_2, l_3 et l_4 correspondant aux raies K_{α_1} des différents éléments en même temps que les corrections à apporter suivant que l'on adopterait soit l'expression de Gauss, soit l'expression de Hoyt. Nous remarquerons que les corrections à apporter sont nettement inférieures aux erreurs expérimentales dans le cas de l'expression de Gauss, tandis qu'avec l'expression de Hoyt nous obtenons des corrections beaucoup plus importantes. Aussi, nous l'avons dit, une controverse a-t-elle été engagée pour déterminer laquelle de ces deux expressions est la plus conforme à l'expérience ; aucune réponse définitive n'a été donnée à cette question. Quoiqu'un bon nombre de chercheurs aient observé des courbes correspondant exactement à l'une ou l'autre de ces

expressions, il faut remarquer que l'on a pu également obtenir des courbes intermédiaires (43). D'autre part, le choix objectif de l'une ou de l'autre de ces courbes est rendu d'autant plus difficile que la différence entre ces deux courbes ne se manifeste que dans la base de la raie spectrale.

TABLEAU VI

Raie $K\alpha_1$	$2l_1$ μ	$2l_2$ μ	$2l_3$ μ	$2l_4$ μ	$-\Delta(2L) \times 10^3$ UX Gauss	Hoyt
37 Rb	7,283	0,403	4,465	4,868	0,8	23
38 Sr	6,847	0,374	4,200	4,574	0,8	22
39 Y	6,452	0,350	3,960	4,310	0,7	21
40 Zr	6,098	0,327	3,737	4,064	0,7	19
41 Nb	5,771	0,308	3,536	3,844	0,6	19
42 Mo	5,463	0,290	3,351	3,641	0,6	19
44 Ru	4,928	0,259	3,021	3,280	0,5	17
45 Rh	4,690	0,245	2,876	3,121	0,4	16
46 Pd	4,464	0,233	2,742	2,975	0,4	16
47 Ag	4,262	0,221	2,613	2,834	0,3	16
48 Cd	4,072	0,210	2,492	2,702	0,3	15
49 In	3,892	0,200	2,384	2,584	0,3	15
50 Sn	3,722	0,191	2,281	2,472	0,3	14

A la question de savoir dans quelle mesure les largeurs observées représentent les largeurs vraies, nous devons donc répondre ainsi :

Nos largeurs mesurées correspondent exactement aux largeurs vraies s'il est permis d'adopter l'expression de type gaussien pour représenter la raie spectrale. Mais s'il faut adopter l'expression de Hoyt, une correction doit être apportée à la largeur observée. Etant donné l'incertitude qui subsiste sur ce point, nous avons préféré donner les résultats de nos mesures sans y apporter aucune correction.

COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC LA THÉORIE. — 1. — Les contributions théoriques à l'étude du problème de la largeur des raies X sont presque insignifiantes vis-à-vis du grand nombre de travaux expérimentaux que ce problème a inspiré. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre premier, les calculs théoriques de Prins et de Margenau effectués avec certaines hypothèses simplificatrices ne prévoient qu'un ordre de grandeur de la largeur des raies. Ils mettent en évidence le fait expérimental que la largeur de la raie K_{α_1} exprimée en volts doit augmenter quand le numéro atomique croît. Les calculs de Margenau donnent une croissance en Z^4 tandis que nos valeurs, ainsi que

les résultats expérimentaux antérieurs concordent très bien avec une croissance en Z^3 (fig. 13).

En raison de l'insuffisance des calculs théoriques nous nous trouvons dans l'impossibilité de discuter ce problème plus complètement [1].

2. — Au chapitre premier nous avons vu que si l'influence du moment magnétique du noyau sur les largeurs des raies X correspondait à celle prévue par la formule de Breit, on aurait dû observer un élargissement net des raies K_{α_1} des éléments 41 Nb et 49 In soit de 0,025 UX pour le premier et de 0,019 UX pour le second. Nous avons porté, sur la figure 14, nos valeurs observées des largeurs des raies K_{α_1} des divers éléments que nous avons étudiés. Nous remarquons que la plupart de ces points, y compris 41 Nb et 49 In, se trouvent sur une courbe régulière et qu'aucun élargissement des raies K_{α_1} des éléments 41 Nb et 49 In ne peut être observé.

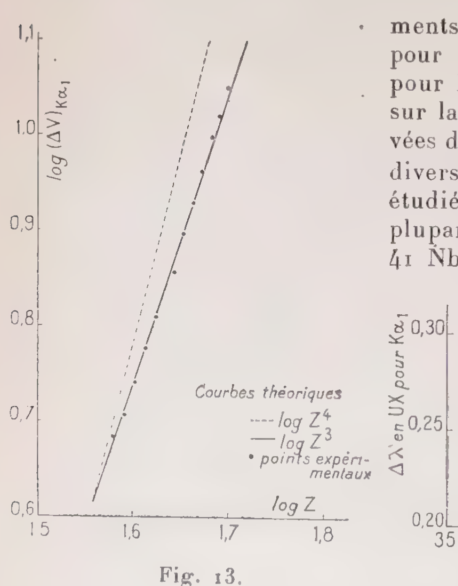


Fig. 13.

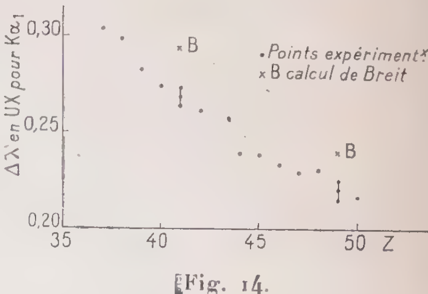


Fig. 14.

Pour ces deux éléments, nous avons également indiqué sur la figure 14 les limites des erreurs d'expérience. Les points B indiquent les valeurs que l'on devrait s'attendre à trouver si l'élargissement dû au moment magnétique du noyau était de l'ordre de grandeur calculé par Breit et si les composantes de structure fine avaient des intensités comparables. Ces points sont nettement en dehors du domaine des erreurs expérimentales. Nous concluons donc que l'influence du moment magnétique du noyau sur le niveau K est d'un

(1) Kichenassamy. *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 1074 et Gokhale. *Ibid.*, **233**, 937 (Note ajoutée à la correction).

ordre de grandeur bien inférieur à celui donné par la formule de Breit [1].

Durée de vie moyenne dans l'état excité. — Si ΔE est la largeur d'un niveau d'énergie et Δt la vie moyenne de l'atome excité sur ce niveau, le principe d'incertitude nous donne :

$$\Delta E . \Delta t \sim h/2\pi \tag{62}$$

d'autre part,

$$\Delta E \simeq h\Delta\nu = \frac{hc}{\lambda_2} . \Delta\lambda. \tag{63}$$

Or on estime qu'à peu près 90 o/o de la largeur observée pour les raies $K\alpha$ sont attribuables à la largeur du niveau K. En première approximation, les valeurs des largeurs observées pour les raies $K\alpha$ donneront donc un ordre de grandeur de la largeur $\Delta\lambda$ du niveau K. La formule (63) permettra de calculer une valeur de ΔE d'où l'on pourra déduire Δt au moyen de l'équation (62)

En utilisant notre valeur de $\Delta\lambda = 0{,}26$ UX pour la raie MoK_{α_1}, on obtient un ordre de grandeur de la vie moyenne d'un atome de Mo excité dans le niveau K :

$$\Delta t \simeq 1{,}02 \times 10^{-16} \text{ sec.}$$

Les valeurs correspondantes pour 37 Rb et 50 Sn obtenues à partir de nos valeurs observées des largeurs des raies K_{α_1} de ces éléments sont $1{,}50 \times 10^{-16}$ secondes, et $0{,}59 \times 10^{-16}$ secondes.

CONCLUSION

En nous servant de la méthode photographique-photométrique, nous avons mesuré avec un spectrographe à cristal courbe par transmission les largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} des éléments compris entre 37 Rb et 50 Sn (à l'exception de 43 Tc). Ayant soigneusement réduit au minimum les élargissements dus au spectrographe d'une part et au microphotomètre d'autre part, nous avons pu obtenir un pouvoir de résolution effectif de beaucoup supérieur à celui du spectromètre à double cristal dont s'est servi Allison pour mesurer les largeurs de quelques-unes des raies étudiées par nous. Cela ressort du fait que nos valeurs, qui n'ont subi aucune correction, sont nettement inférieures à celles publiées antérieurement.

Nous avons calculé les corrections à retrancher des largeurs mesu-

(1) Frilley, Gokhale et Valadares, *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1183 et D. Curie, *Ibid*, 1951, **233**, 1351, *J. de Phys.*, 1952, **13**, 505 (Note ajoutée à la correction).

rées pour obtenir les largeurs vraies. Ces corrections varient de o à 8 o/o selon les hypothèses faites sur la répartition de l'énergie dans une raie.

Les largeurs des raies K_{α_1} et K_{α_2} de 37 Sb, 39 Y, 48 Cd, 49 In et 50 Sn ont été mesurées pour la première fois.

Il nous a été possible d'affirmer que si, le moment magnétique du noyau a pour effet de décomposer les niveaux X en plusieurs sous-niveaux hyperfins, l'importance d'un tel effet est beaucoup plus faible que celle donnée par les calculs de Breit.

Nos valeurs de largeur de raies exprimées en volts confirment une fois de plus le fait que la largeur, mesurée en eV, croît avec le numéro atomique ainsi que l'exige la théorie. Cependant nos valeurs mettent en évidence une loi en Z^3 pour cette croissance au lieu de la loi en Z^4 donnée par les calculs de Margenau.

L'ensemble de nos résultats indique que, malgré la supériorité théorique du spectromètre à double cristal, c'est le spectrographe à cristal courbe par transmission qui convient le mieux aux mesures des largeurs des raies dans les spectres de rayons X. Ainsi ce dernier a une fois de plus affirmé sa supériorité sur les autres spectrographes à rayons X.

(Travail effectué au Laboratoire Curie,
sous la direction
de Mme le Professeur I. Joliot-Curie).

BIBLIOGRAPHIE

a) A. H. Compton and S. K. Allison. — *X-Rays in Theory and Experiment* (D. Van Nostrand, 1935).
b) Manne Siegbahn. — *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Zweite Auflage (Julius Springer, 1931).
c) H. E. White. — *Introduction to Atomic Spectra* (Mc Graw Hill, 1934), chapitre XXI.
d) V. Weisskopf. — *Phys. Zeits.*, 1933, **34**, 1.
e) M. Valadares. — *Publicações da Faculdade de Ciencias de Lisboa*, 1944, **3**, 1.

(1) C. G. Darwin. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 325 et 675.
(2) P. Ewald. — *Phys. Zeits.*, 1925, **26**, 29.
(3) Williams. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 791.
(4) Weisskopf et Wigner. — *Zeits. f. Physik*, 1930, **63**, 54.
(5) Ramberg et Richtmyer. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 913.
(6) Prins. — *Physica*, 1935, **2**, 231.
(7) Margenau. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 89.
(8) Parrat. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 695 ; 1934, **45**, 364.
(9) Breit. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1447.
(10) Burger et Dorgelo. — *Zeits. f. Physik*, 1924, **23**, 258.
Ornstein et Burger. — *Zeits. f. Physik*, 1924, **22**, 170.
Ornstein et Burger. — *Zeits. f. Physik*, 1924, **24**, 41.
(11) R. de L. Kronig. — *Zeits. f. Physik*, 1925, **31**, 885 ; **33**, 261.
(12) Russell. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1925, **11**, 314 et 322.
Russell. — *Nature*, 1925, **115**, 835.
(13) Sommerfeld et Hönl. — *Ber. Akad. Wiss.*, 1925, **9**, 141.
(14) Bethe et Bacher. — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 223.
(15) Coster et Mulder. — *Zeits. f. Physik*, 1926, **38**, 264.
Coster et Druyvesteyn. — *Zeits. f. Physik*, 1927, **40**, 765.
(16) Van der Tuuk. — *Zeits. f. Physik*, 1927, **44**, 737.
(17) A. H. Compton. — *Phys. Rev.*, 1922, **19**, 68.
(18) Richtmyer. — *Phys. Rev.*
(19) Valasek. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1523.
(20) Coster et de Lang. — *Physica*, 1947, **13**, 379.
(21) Allison. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 203.
(22) Ramachandran. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1944, **20**, 245.
(23) Allison et Williams. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1476.
(24) Ehrenberg et Mark. — *Zeits. f. Physik*, 1927, **42**, 807.
Ehrenberg et von Susich. — *Zeits. f. Physik*, 1927, **42**, 823.
(25) Allison. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 176.
Williams et Allison. — *J. O. S. A. and R. S. I.*, 1929, **18**, 473.

(26) Du Mond et Hoyt. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1702.
(27) Richtmyer et Barnes. — *Phys. Rev.*, 1931, **35**, 1428.
Barnes et Richtmyer. — *Rev. Sc. Instr.*, octobre 1934, **5**.
Ritchmyer et Taylor. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1044.
(28) Schwarzchild. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 162.
(29) A. von Laue. — *Zeits. f. Physik*, 1931, **72**, 472.
(30) Spencer. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 618.
Smith. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 343.
(31) Allison. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 63.
(32) Parrat. — *Phys. Rev*,, 1933, **44**, 695 ; 1934, **46**, 749.
(33) Williams. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 791 ; 1934, **45**, 71.
(34) Mlle Cauchois. — *J. de Physique*, 1932, **3**, 320 ; 1933, **4**, 61 ; *Thèse Paris*, 1933 ; *Annales de Physique*, 1934 [1], **11**, 215.
(35) Carlsson Ingelstam. — *Zeits. f. Phys.*, 1933, **84**, 801 et *Nova Acta Regiæ Soc. Sc. Upsaliensis*, série IV, vol. 10, n° 5.
(36) Frilley. — *Thèse Paris*, 1928 ; *Annales de Physique*, 1929, **11**, 483.
(37) Williams. *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 146.
H. T. Meyer. — *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern*, 1929, **7**, 108.
(38) Hoyt. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 477.
Richtmyer et Barnes. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 352.
(39) Jackson et West. — *Zeits. f. Kristallographie*, 1931, **76**, 211.
(40) Hirsh et du Mond. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 789.
Hirsh. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 78.
(41) Cork. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 749.
Murdock. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 117.
(42) B. G. Gokhale. — *Comptes rendus*, 1950, **230**, 636.
(43) Parrat. — *Rev. Sci. Instr.*, 1934, **5**, 395.
Spencer. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 1108.

TABLE DES MATIÈRES
DU TOME 7

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1952, 4e TRIMESTRE. No D'ORDRE 1500, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2668. — 12-1952.

DATE DUE
